Kalorimetrische Bestimmung der molaren Mischungsenthalpie von binären Systemen kondensierter Gase

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaflichen Fakultät

der Georg-August-Universität

zu Göttingen

vorgelegt von

Waldemar Köhler

aus

Litzmannstadt

Institut für Physikalische Chemie

der Universität Göttingen

1964

Kalorimetrische Bestimmung der molaren Mischungsenthalpie von binären Systemen kondensierter Gase

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaflichen Fakultät

der Georg-August-Universität

zu Göttingen

vorgelegt von

Waldemar Köhler

aus

Litzmannstadt

Institut für Physikalische Chemie

der Universität Göttingen

1964

R. UNIV. BIBLIOTHEEK GENT

D 7

Referent: Prof. Dr. W. Jost

Korreferent: Prof. Dr. W. Lüttke

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juni 1964

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Jost, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für das stets fördernde Interesse bei ihrer Ausführung.

Für viele wertvolle Ratschläge und anregende Diskussionen danke ich allen Kollegen, insbesondere Herrn Dipl. Phys. R. Brunken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544315_0045

Inhaltsverzeichnis Seite

1 Einleitung 1

2 Experimenteller Teil 2
2.1 Auswahl des Meßverfahrens 2
2.2 Aufbau des Mischungskalorimeters 5
2.21 Konstruktion der Apparatur 5
2.22 Dampfdruckregelung des Kühlbades 12
2.23 Temperaturregelung des Kupferblocks 13
2.24 Füllstandsregelung des Kühlbades 15
2.25 Wärmefluß und Temperaturgang 16
2.26 Wärmeübertragung durch Strahlung 21
2.27 Das Gasleitungssystem 23
2.271 Das Kondensieren der Gase in den Mischkammern 23
2.272 Das Mischen der kondensierten Gase 26
2.3 Meßeinrichtung 29
2.31 Temperaturmessung 29
2.311 Meßverfahren und Meßgenauigkeit 29
2.312 Kalibrierung des Widerstandthermometers 35
2.32 Bestimmung der Heizenergie 38
2.321 Messung des Heizwiderstandes 39
2.322 Messung der Heizspannung 39
2.323 Messung der Heizzeit 41
2.33 Bestimmung der Molzahlen 45
2.331 Die Volumina der Mischkammern 45
2.332 Konzentrationsbestimmung mit der Gaswaage 49
2.4 Reinigung und Reinheit der Substanzen 51
2.5 Rückgewinnung von Krypton durch Tieftemperaturdestillation 52

3 Meßergebnisse 55

3.1 Auswertung der Meßdaten und Fehlerbetrachtung 55

3.2 Darstellung der Ergebnisse 60

3.3 Thermodynamische Zusatzgrößen $\Delta\overline{H}$, $\Delta\overline{G}^E$ und $\Delta\overline{S}^E$ 67

3.31 System Stickstoff-Sauerstoff bei 77,5°K und 1 Atm 67

3.32 System Sauerstoff-Argon bei 86,0°K und 1 Atm 70

3.33 System Argon-Krypton bei 116,5°K und 10 Atm 73

3.4 Umrechnung der zusätzlichen GIBBS-Energie auf andere Temperaturen 74

4 Anhang: "Vapour snake" Effekt in festem Argon 76

5 Zusammenfassung 82

6 Literaturverzeichnis 83

1 Einleitung

Zur thermodynamischen Beschreibung flüssiger Mischungen ist die Kenntnis der zusätzlichen GIBBS-Energie ΔG^E als Funktion der Temperatur, des Druckes und der Zusammensetzung ausreichend. Die zusätzliche GIBBS-Energie läßt sich beispielsweise durch Messung des Verdampfungsgleichgewichts ermitteln. Da aber die Meßgenauigkeit von ΔG^E beschränkt ist, sind die abgeleiteten Größen mit einem relativ großen Fehler behaftet.
Die direkte, kalorimetrische Bestimmung der Mischungswärmen ist eine erwünschte Kontrolle und Ergänzung der Werte, die aus der Temperaturabhängigkeit der zusätzlichen GIBBS-Energie errechnet werden. Umgekehrt lassen sich mit Hilfe der Mischungswärmen und der Mischungsvolumina die bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck gemessenen ΔG^E-Werte nach bekannten thermodynamischen Beziehungen auf andere Temperaturen und Drucke umrechnen.

Bei dem Fehlen einer einfachen Theorie für den flüssigen Zustand ist es nur in wenigen Fällen möglich, Eigenschaften von Mischungen aus denen der reinen Stoffkomponenten vorauszusagen. Umgekehrt können jedoch Modellvorstellungen für flüssige Mischungen an Hand von Messungen der thermodynamischen Zusatzgrößen überprüft werden. Die statistischen Modelle für flüssige Mischungen gehen im einfachsten Fall von der Annahme kugelförmiger Moleküle aus, vgl. MÜNSTER [1] sowie PRIGOGINE, BELLEMANS und MATHOT [2]. Wegen ihres einfachen Molekülbaues (unpolar, kugelsymmetrisch) eignen sich außer Metallen ganz besonders die Edelgase zur Überprüfung dieser Modelle.

Messungen des Verdampfungsgleichgewichts am Edelgassystem Argon-Krypton sind von SCHMIDT [3,4] bei 88,05°K (Gleichgewichtsdrucke unter 760 Torr) im zugänglichen Konzentrationsbereich $x'_{Ar} \approx 0{,}6$ bis 1 ausgeführt worden;

die Messungen wurden von WILHELM und SCHNEIDER [5] unter Verwendung des Kryptonisotops ^{85}Kr bei 87,5°K im Konzentrationsbereich $x'_{Ar} \simeq 0{,}85$ bis 1 wiederholt.
Ziel dieser Arbeit war es, für einige binäre Systeme kondensierter Gase, deren Verdampfungsgleichgewichte bekannt sind, insbesondere aber für das Edelgassystem Argon-Krypton, die Mischungsenthalpien kalorimetrisch zu bestimmen und mit den Ergebnissen die thermodynamische Beschreibung dieser Systeme zu vervollständigen.

2 Experimenteller Teil

2.1 Auswahl des Meßverfahrens

Mischungswärmen von binären Gemischen organischer Flüssigkeiten sind schon in den Jahren 1925 bis 1950 von HIROBE [6], CAROLL und MATHEWS [7], VOLD [8], BOISSONNAS und CRUCHAUD [9] sowie VAN DER WAALS und HERMANS [10] kalorimetrisch bestimmt worden. Bei allen diesen Untersuchungen war jedoch im Mischgefäß ein Dampfraum vorhanden, so daß thermische Effekte durch Verdampfung oder Kondensation während des Mischens auftraten, die berücksichtigt werden mußten. Nicht immer ist eine solche Korrektur vorgenommen worden [8]. VAN DER WAALS und HERMANS [10] haben jedoch bei ihren Messungen am System Hexan-Hexadekan gezeigt, daß diese Korrektur bis zu 30 Prozent des Mischungseffektes ausmachen kann. Da die Genauigkeit, mit der eine solche Korrektur vorgenommen werden kann, bestenfalls $\pm$ 10 Prozent beträgt, ist der Meßgenauigkeit von Mischungswärmen in Mischungskalorimetern mit Dampfraum eine Grenze gesetzt. CHEESMAN und WHITAKER [11] haben diese Schwierigkeit vermieden, indem sie ein Mischgefäß konstruierten, das vollständig mit Flüssigkeit gefüllt wird. Volumeneffekte beim Mischen werden in einer angesetzten Glaskapillare aufgefangen und beeinflussen die Messung nicht.

In neueren Arbeiten von SCATCHARD und Mitarb. [12], McGLASHAN und Mitarb. [13,14], ANDERSON und PRAUSNITZ [15], MOELWYN-HUGHES und MISSEN [16] sowie BRANDT [17] und GROSSEWORTMANN [18] wird grundsätzlich ein störender Dampfraum im Mischgefäß entweder durch Anbringen einer Volumenausgleichsvorrichtung außerhalb des Mischgefäßes vollständig vermieden oder aber so klein gehalten, daß die auftretenden Verdampfungs- oder Kondensationseffekte vernachlässigbar sind.

In den meisten Fällen ist das Mischgefäß, etwa durch einen Vakuummantel, thermisch isoliert, eine elektrische Heizung dient zur Kalibrierung des Kalorimeters nach jeder Messung, und die Temperaturänderungen werden mit einem Thermoelement oder einem Widerstandsthermometer bestimmt. Sind die Mischungswärmen positiv, so kann während der Messung elektrisch geheizt und somit annähernd isotherm gemessen werden. HIROBE [6] hat während des Mischens zur Kompensation der Temperaturänderung eine abgewogene Menge Quecksilber bekannter Temperatur in das Mischgefäß eingebracht, auf diese Weise konnte er auch bei negativen Mischungswärmen nahezu isotherm messen. Bereits CAROLL und MATHEWS [7] haben das Mischgefäß mit einem adiabatischen Mantel umgeben. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß die Einhaltung streng adiabatischer Bedingungen während der relativ kurzen Mischungsdauer nicht realisierbar ist. Die Auslösung des Mischungsvorganges ist auf sehr verschiedene Weise erreicht worden, so z.B. durch Kippen eines Gefäßes oder Zertrümmern einer Glasampulle mit einer der reinen Mischungskomponenten innerhalb des Mischgefäßes, durch Zertrennen einer Folie zwischen zwei Mischkammern oder durch Schwenken eines nach dem Gasometerprinzip mit Quecksilberverschluß konstruierten Mischgefäßes.

Diese Vielfalt an Kalorimeterkonstruktionen ist als Anregung für den Bau eines geeigneten Tieftemperatur-Mischungskalorimeters sehr wertvoll, die Bestimmung der Mischungs-

enthalpien von kondensierten Gasen bei tiefen Temperaturen bringt jedoch besondere Probleme mit sich. Mischungskalorimeter für kondensierte Gase sind von POOL und STAVELEY [19] sowie von JEENER [21] entworfen und beschrieben worden.

STAVELEY und Mitarb. [19,20] haben die Mischungsenthalpien der binären Systeme Methan-Kohlenmonoxid bei 91,5°K, Sauerstoff-Argon bei 84°K und Stickstoff-Argon bei 84°K gemessen. Die Mischungskomponenten befinden sich bei ihrer Apparatur in den nicht vollständig gefüllten Mischkammern unter ihrem Gleichgewichtsdruck. Beim Mischen treten Druckschwankungen auf. Für Systeme mit sehr unterschiedlichen Dampfdrucken der Komponenten, wie z.B. Argon-Krypton, ist eine solche Anordnung nicht zweckmäßig.

JEENER [21] greift bei seiner Konstruktion auf das Kalorimeter von CHEESMAN und WHITAKER [11] zurück. Die Messungen werden bei einem Druck ausgeführt, der größer ist als die Dampfdrucke der beiden reinen Mischungskomponenten. Auf diese Weise werden Dampfräume im Mischgefäß und Druckschwankungen während des Mischens vermieden. Bei endlichen Mischungsvolumina ändern sich während des Mischens die Molzahlen der Komponenten in den Mischkammern. Dieser Fehler kann abgeschätzt werden, er liegt innerhalb der Meßgenauigkeit, so daß praktisch die Mischungsenthalpien bei konstanter Temperatur, konstantem Druck und konstanten Molzahlen bestimmt werden können.

JEENER [21] selbst hat nach dieser Methode die Mischungsenthalpien des Systems Methan-Argon bei 91°K gemessen, mit gleichartigen Kalorimetern untersuchten KNOBLER, VAN HEIJNINGEN und BEENAKKER [22] die Systeme Sauerstoff-Argon bei 86°K und Stickstoff-Sauerstoff bei 77°K, LAMBERT [23] die Systeme Wasserstoff-Deuterium bei 20,3°K und o-Wasserstoff-p-Wasserstoff bei 20,4°K.

2.2 Aufbau des Mischungskalorimeters

2.21 Konstruktion der Apparatur

Für den Entwurf und den Bau eines geeigneten Mischungskalorimeters diente das von JEENER [21] beschriebene Kalorimeter als Vorbild. Es wurde jedoch in mannigfacher Weise

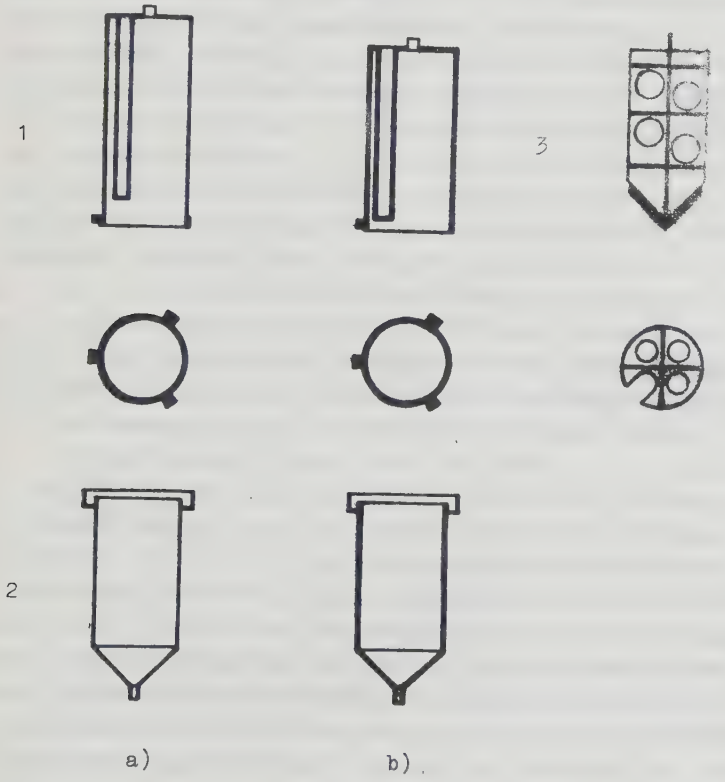


Abb. 1. Mischkammern und Rührer

a) für Drucke bis zu 1 Atm., Wandstärke 0,5 mm, b) für Drucke bis zu 10 Atm., Wandstärke 1 mm, 1) obere Mischkammern, 2) untere Mischkammern, 3) Rührer, gleichzeitig Stößel mit Spitze und Schneiden

geändert und den Bedürfnissen der Messung von Mischungsenthalpien an binären Systemen kondensierter Gase auch bei hohen Drucken angepaßt. Die Konstruktion des Mischungskalorimeters soll im folgenden eingehend beschrieben werden.

Das Mischgefäß [vgl. Abb. 1] besteht aus zwei getrennten Kupferkammern. Ihre Dimensionierung ist nach einer überschlägigen Abschätzung der auftretenden Temperaturänderungen so gewählt, daß ein Verhältnis der Wärmekapazitäten von Mischgefäß und Füllung von 4:1 nicht überschritten wird. Zwischen beide Kammern wird ein 10 µ starkes, kreisrundes Kupferplättchen mit 19 mm Durchmesser gelegt. Diese Kupferfolie trennt beide Mischkammern voneinander, der Rand des Plättchens befindet sich innerhalb des Kragens der unteren Mischkammer. Auf diese Weise wird beim Verlöten beider Kammern erreicht, daß sie sowohl nach außen als auch gegeneinander abgedichtet sind.
JAENER [21] versieht seine Mischkammern mit Flanschen und dichtet mit der Folie (aus Aluminium, 10 µ) selbst. Auf die Dichtungsflächen wird dazu etwas Silikonfett +) getan. KNOBLER, VAN HEIJNINGEN und BEENAKKER [22] flanschen die Kammern ebenfalls aneinander, wobei die Dichtungsflächen der Kammern auf die Folie (aus Aluminium, 20 µ) gepreßt werden. Nach außen wird jedoch zusätzlich mit einem O-Ring aus 0,4 mm starkem Indiumdraht gedichtet.
Zweifellos haben diese Konstruktionen den Vorteil, daß die Mischkammern nach jeder Messung leicht getrennt und die Folien bequem ausgewechselt werden können. Als Nachteil hat sich jedoch herausgestellt, daß in beiden Fällen Undichtigkeiten nicht immer vermieden werden können. Deshalb wurde das Verlöten der Kammern dem Flanschen vorge-

---

+) Ein Film aus Silikonfett hat die Eigenschaft, selbst bei Abkühlung auf tiefe Temperaturen nicht aufzureißen.

zogen. Hier treten Undichtigkeiten bei sorgfältigem Arbeiten nicht auf.

Die beiden Gase des zu untersuchenden binären Systems werden den Kammern durch zwei Kapillaren aus Neusilber getrennt zugeführt. Die Kapillaren sind sehr eng (1,8 und 0,5 mm^2 freier Querschnitt) und dünnwandig (0,1 mm), damit einerseits das Volumen des kalten Teils der Kapillaren gegenüber dem Volumen des Mischgefäßes vernachlässigt werden kann und andererseits der Wärmefluß durch die Kapillarwandungen gering bleibt. Die Einfüllkapillare der oberen Kammer mündet in ein geschlossenes Messingrohr und führt von dort aus ebenso wie die der unteren Kammer zum Gaszuleitungssystem [vgl. Abb. 11]. In dem geschlossenen Messingrohr (12 mm Ø) befindet sich ein Weicheisenkern, der mit Hilfe einer äußeren Magnetspule auf und ab bewegt werden kann [vgl. 2.272]. Über eine Neusilberkapillare (1 x 0,1 mm), die durch die Zuleitung zur oberen Mischkammer führt, wird die Bewegung des Weicheisenkerns auf einen Stößel [Abb. 1 (3)] übertragen, der sich in der oberen Kammer befindet und dazu dient, die Folie zum Mischen der kondensierten Gase zu zerteilen und die Mischung zu rühren.

Das Mischgefäß befindet sich in einer Messingdose (60 mm Ø, 180 mm Länge), die über ein weites, dünnwandiges Neusilberrohr (17 x 1 mm) mit einer Quecksilberdiffusionspumpe auf $< 10^{-5}$ Torr evakuiert werden kann [vgl. die Abbn. 2 und 3]. Durch dieses Rohr führen alle Zuleitungen zum Mischgefäß. Sowohl die Zuleitungskapillaren als auch die elektrischen Zuführungen werden mit Hilfe von einlötbaren Glasdurchführungen +) in den Vakuummantel der Apparatur eingeführt.
Die evakuierbare Messingdose muß nach jeder Messung geöff-

+) Hersteller: Fa. JENAer Glaswerke SCHOTT u. Gen., Mainz

net und nach dem Einlöten einer neuen Folie im Mischgefäß wieder vakuumdicht verschlossen werden. Auch das geschieht zweckmäßig durch Verlöten der Dose und ihrem Deckel mit WOODschem Metall. Das Löten mit dieser tiefschmelzenden Legierung (75°C) macht keinerlei Schwierigkeit, wenn die Kontaktflächen vorher gut verzinnt und regelmäßig gereinigt werden. Wichtig ist dabei, daß die Lötstelle sehr langsam abgekühlt [+)] wird, damit das WOODsche Metall beim Erstarren nicht reißt.
Durch Einlassen von Wasserstoff in die Dose kann das Mischgefäß in guten Wärmekontakt mit der Umgebung, durch Evakuieren der Dose thermisch weitgehend isoliert werden.

Bei Messungen im Temperaturbereich von etwa 65°K (Dampfdruck von Stickstoff: 132 Torr) bis etwa 92°K (Dampfdruck von Sauerstoff: 915 Torr) kann die Thermostatierung des Kalorimeters direkt durch Eintauchen der Messingdose in ein manostatiertes Bad aus flüssigem Stickstoff bzw. Sauerstoff vorgenommen werden. Den entsprechenden Kryostaten, wie er für die Messungen am System Stickstoff-Sauerstoff bei 77,5°K (Stickstoff-Bad) und am System Sauerstoff-Argon bei 86°K (Sauerstoff-Bad) benutzt wurde, zeigt Abb. 2. Die Messingdose befindet sich in einem DEWAR-Gefäß, das mit der Kühlflüssigkeit angefüllt ist. Dieses DEWAR-Gefäß wird mit einer Haltevorrichtung gegen die Dichtung aus Weichgummi im Deckel aus Plexiglas gepreßt. Alle Zuleitungen, die durch den Deckel zu diesem Kühlbad führen, sind ebenfalls mit Gummidichtungen versehen, so daß dieser Raum manostatiert werden kann. Der Dampfdruck der Kühlflüssigkeit kann schon mit einem einfachen Quecksilber-Frittenregler [s. 2.22] bequem von etwa 100 bis 950 Torr geregelt werden.

+) Die Dose befindet sich während des Lötens in einem heißen Wasserbad, das sich anschließend ohnehin langsam abkühlt.

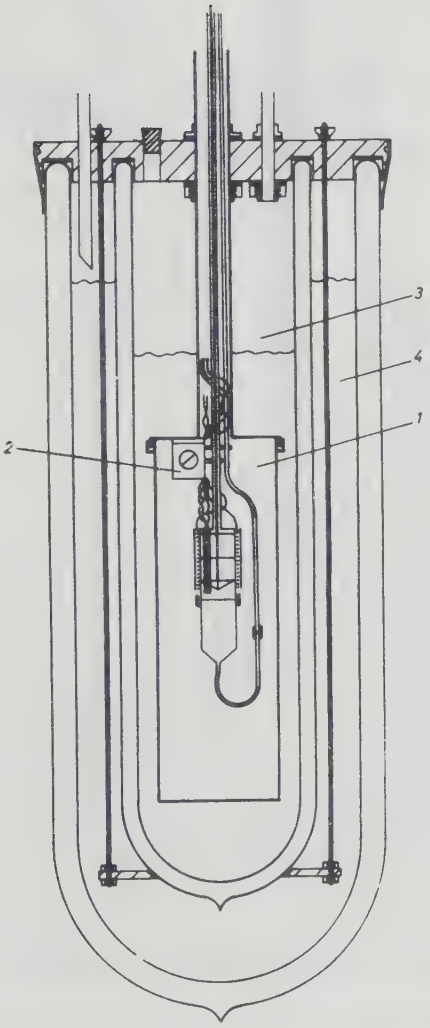


Abb. 2. Kryostat mit manostatiertem Kühlbad

1) Vakuumkammer mit Mischgefäß, 2) thermische Kopplung für Zuleitungen, 3) inneres DEWAR-Gefäß mit manostatiertem Kühlbad, 4) äußeres DEWAR-Gefäß mit Kühlbad

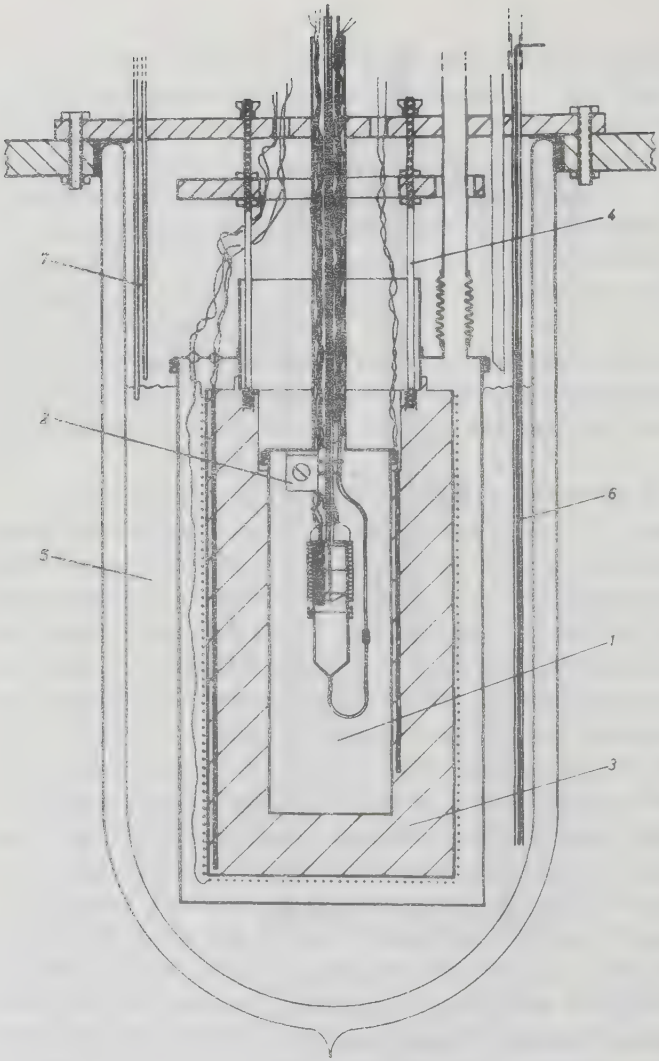


Abb. 3. Kryostat mit thermostatiertem Kupferblock

1) Vakuumkammer mit Mischgefäß, 2) thermische Kopplung für Zuleitungen, 3) Kupferblock mit Vakuumkammer, Heizwicklung und Bohrung für Thermoelemente, 4) Haltevorrichtung und Haltering, 5) DEWAR-Gefäß mit Kühlbad, 6) Fühler für HAMP-SONmeter, 7) Fühler für Füllstandsregler

Das DEWAR-Gefäß mit dem manostatierten Kühlbad taucht zum Schutz gegen eine erhöhte Wärmezufuhr und damit zur Verminderung der Verdampfungsgeschwindigkeit des Bades in ein zweites Kühlbad. Das äußere DEWAR-Gefäß ist gegen den Deckel mit einer Gummimanschette abgedichtet.
Nach Beendigung einer Messung können beide DEWAR-Gefäße bequem von ihrem gemeinsamen Deckel gelöst und nach unten abgenommen werden; die Vakuumkammer liegt dann frei.

Für Messungen bei Temperaturen über 92°K empfiehlt sich eine andere Art der Thermostatierung. Einen geeigneten Kryostaten, wie er für die Messungen am System Argon-Krypton bei 116,5°K benutzt wurde, zeigt Abb. 3. Die Vakuumkammer taucht hier nicht mehr direkt in ein Kühlbad, sondern sitzt gut passend in einem Kupferblock. Den Block umgibt eine evakuierbare Messingbüchse. Der 18,6 kg schwere Kupferblock mit der Messingbüchse hängt an drei 3 mm starken Edelstahlstäben vom Deckel herab in einem DEWAR-Gefäß, das mit flüssigen Stickstoff gefüllt wird. Bei einem Wasserstoffdruck von etwa 1 Torr in der Vakuumkammer wird der Kupferblock auf die gewünschte Temperatur abgekühlt. Dann wird das Kontaktgas so weit abgepumpt (zwischen 10^{-3} und 10^{-4} Torr), daß der Kupferblock durch das Kühlbad nur noch langsam abgekühlt wird. Die Temperatur des Blocks wird durch eine auf der Blockoberfläche angebrachte elektrische Heizung mit Hilfe einer Regelung [s. 2.23] konstant gehalten. Die elektrischen Zuleitungen für die Heizung und die Thermoelemente zur Messung und Regelung der Blocktemperatur werden mit Hilfe von vakuumdichten, einlötbaren Glasdurchführungen am Deckel der Vakuumkammer hinausgeführt.
Die Messingbüchse des Blockes ist mit ihrem Deckel mit WOODschem Metall verlötet und kann bei Bedarf leicht gelöst werden.
Nach Beendigung einer Messung wird das Pumprohr vom Tombakkörper abgelötet [vgl. Abb. 3], die Rändelmuttern der Edelstahlstäbe am Deckel des Kryostaten gelöst und der

Block mit der Vakuumkammer mit Hilfe des Halteringes langsam gesenkt und von der Vakuumkammer (1) abgezogen; die Kammer (1) liegt dann frei.

2.22 Dampfdruckregelung des Kühlbades

Die erforderliche Temperaturkonstanz des Kühlbades ergibt sich aus den Ansprüchen an die Meßgenauigkeit der Mischungsenthalpien. Bei einer erwünschten Meßgenauigkeit von ± 1 Prozent sollten auch noch die kleinsten, beim Mischen auftretenden Temperaturänderungen von etwa 0,2 Grad auf etwa ± 0,5 Prozent, also ± 0,001 Grad, genau bestimmbar sein. Die Temperaturschwankungen des Kühlbades dürfen dann ± 0,001 Grad nicht überschreiten.
Die Steigung der Dampfdruckkurve von flüssigem Stickstoff bei der Meßtemperatur 77,5°K beträgt 89 Torr/Grad, die von flüssigem Sauerstoff bei der Meßtemperatur 86,0°K beträgt 56 Torr/Grad. Eine Temperaturkonstanz von ± 0,001 Grad läßt also in beiden Fällen Dampfdruckschwankungen von grössenordnungsmäßig ± 0,1 Torr zu. Da sich jedoch bei einem thermisch weitgehend isolierten Kühlbad von großer Wärmekapazität bei einer schnellen Änderung des Druckes die zugehörige Gleichgewichtstemperatur nur langsam einstellen kann, genügt erfahrungsgemäß eine Druckregelung auf ± 1 Torr für eine Temperaturkonstanz von ± 0,001 Grad.

Eine Druckregelung auf ± 1 Torr ist schon mit einem apparativ relativ einfachen Regler möglich. Anstelle des sehr empfindlichen Manostaten nach BRANDT und RÖCK [24] kann ein Frittenregler nach TOMPA [25] mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit benutzt werden. Für die Regelung von Dampfdrucken unter 760 Torr und bei kleiner Verdampfungsgeschwindigkeit der Kühlflüssigkeit kann eine Wasserstrahlpumpe an den Regler angeschlossen werden.
Die gewählte Anordnung hat sich während der ausgeführten Messungen im Dauerbetrieb sehr bewährt.

2.23 Temperaturregelung des Kupferblocks

Dem Kupferblock wird bei einem Druck von 10^{-3} bis 10^{-4} Torr in der Vakuumkammer noch ständig Wärme durch das Kühlbad entzogen. Dieser Wärmeverlust wird durch die elektrische Heizung an der Oberfläche des Blocks ersetzt. Zwischen Block und Heizwicklung befindet sich zur elektrischen Isolierung lediglich eine Schicht aus 0,5 mm starkem Glasfaserpapier. Es zeigte sich, daß der Wärmekontakt dabei für eine gute Temperaturregelung ausreichend ist.
In einer vertikalen Bohrung dicht an der Blockoberfläche

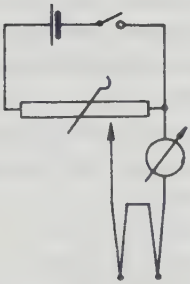


Abb. 4a. Kompensation der Thermospannung der Regel-Thermoelemente

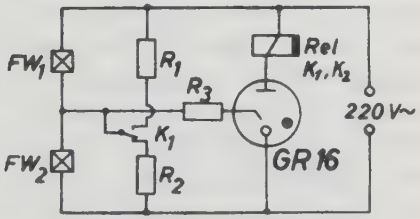


Abb. 4b. Lichtgesteuertes Relais mit Kaltkathodenröhre CERBERUS GR 16

FW: Cd-Se-Fotowiderstände, Hellwiderstand bei 10 Lux: ca 200 kΩ, Dunkelwiderstand: 10^8 Ω ; R_1=5MΩ; R_2=10MΩ; R_3=150kΩ; Relais: 1,5kΩ, mit Verzögerungswicklung

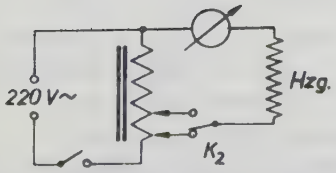


Abb. 4c. Schaltung der Blockheizung

befinden sich drei Kupfer-Konstantan-Thermoelemente, je eines am oberen Ende, auf halber Höhe und am unteren Ende des Blockes. Die Thermoelemente haben guten Wärmekontakt zum Block und dienen zur Steuerung der Heizung [vgl. die Abbn. 4a,b,c]. Sie sind in Reihe geschaltet, ihre Thermospannung wird kompensiert [vgl. Abb. 4a], wobei ein Lichtmarkengalvanometer (MULTIFLEX MGF 2, Fa. Dr.B.LANGE, Berlin) als Nullinstrument dient. Links und rechts der Nullmarke des Galvanometers sind in gleichem Abstand die beiden Fotowiderstände des in Abb. 4b wiedergegebenen Reglers angebracht. Der Sollwert für die Temperatur des Blockes kann am Kompensator vorgegeben werden. Sinkt die Blocktemperatur um einen bestimmten Betrag unter diesen Wert, so überschreitet die Lichtmarke einen der Fotowiderstände. Der Regler schaltet dann auf eine höhere Heizspannung um [vgl. Abb. 4c] und schaltet erst wieder zurück, wenn die Blocktemperatur um den gleichen Betrag über den Sollwert angestiegen ist und die Lichtmarke den zweiten Fotowiderstand erreicht hat. Je näher die Fotowiderstände an die Grenzen der Lichtmarke gesetzt werden können, desto geringer sind die Regelschwankungen. Die beiden Betriebsspannungen für die Blockheizung werden einem Transformator mit zwei getrennten Abgriffen an der Sekundärwicklung entnommen. Die Spannungen an beiden Abgriffen können getrennt variiert werden, bis die Schaltzeiten für eine gute Regelung gleich lang sind.

Für die Regelung wird die Blocktemperatur an der Stelle gemessen, wo die Regelschwankungen am größten sind. Die Vakuumkammer mit dem Mischgefäß befindet sich inmitten des Blockes, wo die Temperaturschwankungen am geringsten sind. Zur Kontrolle der Blocktemperatur sind dicht an der Innenwand des Blockes drei weitere Kupfer-Konstantan-Thermoelemente in der gleichen Weise wie die Regel-Thermoelemente angebracht. Ihre Thermospannung wird an einen Mehrpunktschreiber gelegt, so daß der Temperaturverlauf der drei Meßstellen bequem verfolgt werden kann. Bei nichtevakuierter Vakuumkammer konnten am Widerstandsthermometer keine Regelschwankungen des Kupferblocks mehr beobachtet werden,

sie liegen somit unter der Meßgrenze [vgl. 2.311] von ± 0,0005 Grad.

2.24 Füllstandsregelung des Kühlbades

Der Wärmefluß vom Kupferblock zum Kühlbad hängt von der Eintauchtiefe des Blocks im Bad ab. Ein Absinken des Badspiegels macht sich sofort in einer Verschiebung der Schaltzeiten bei der Temperaturregelung bemerkbar. Da die Thermostatierung des Kalorimeters zweckmäßigerweise über Nacht vorgenommen wird, empfiehlt sich eine selbsttätige Füllstandsregelung.

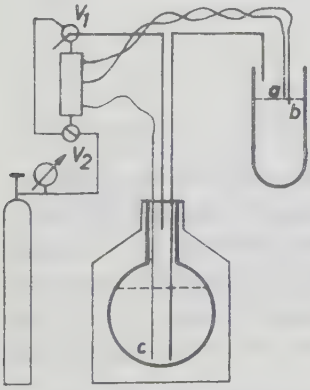


Abb. 5. Nachfüllvorrichtung für das Kühlbad mit Füllstandsregelung

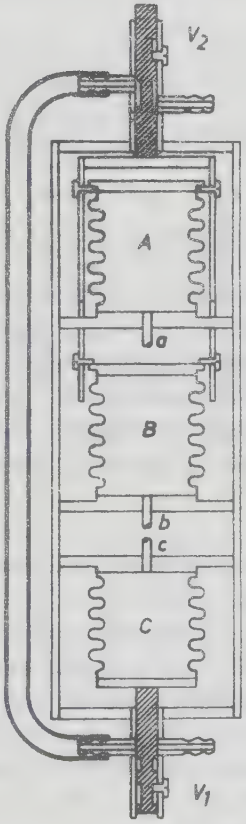


Abb. 6. Vollmechanischer Füllstandsregler für Kühlbäder, nach HOLT [26]

Hierzu sind eine ganze Reihe von geeigneten Regelvorrichtungen bekannt. Gewählt wurde ein Regler nach HOLT [26], vgl. Abb. 6. Die mit Argon gefüllten Tombakwellkörper A, B und C bedienen die Ventile V_1 und V_2 einer Preßluftleitung zum Hebern des Kühlmittels aus einem Vorratsgefäß in das Kühlbad, vgl. Abb. 5. In das Kühlbad ragen die verschlossenen Kupferkapillaren a und b, in das Vorratsgefäß die Kapillare c. Diese Kapillaren führen zu den entsprechenden Tombakwellkörpern A, B und C, vgl. Abb. 6. Sobald die Kapillaren in den flüssigen Stickstoff tauchen, kondensiert in ihnen das Argon. Der Druck in den Tombakwellkörpern sinkt bis auf den Dampfdruck des Argons bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs und die Wellkörper ziehen sich zusammen. Sie dehnen sich erst wieder aus, wenn ihre Kapillaren frei liegen.
Die Wirkungsweise des Reglers ist aus Abb. 6 ersichtlich. Mit seiner Hilfe läßt sich der Füllstand des Kühlbades entsprechend der Eintauchtiefe der Kapillaren a und b in das Badgefäß in jeder beliebigen Füllhöhe regeln. Die Grenzen, zwischen denen geregelt wird, lassen sich je nach Lage der Kapillarenden a und b bis auf 0,5 cm zusammenrücken. Der Vorteil des Reglers ist seine rein mechanische und damit zuverlässige Arbeitsweise.

2.25 Wärmefluß und Temperaturgang

Der Temperaturgang des Kalorimeters sollte während der Meßperiode so klein sein, daß die Unsicherheiten in der graphischen Auswertung der Temperatur-Zeit-Kurve auf jeden Fall innerhalb der geforderten Meßgenauigkeit für die beim Mischen auftretende Temperaturdifferenz liegen. Das Mischgefäß muß also während der Meßperiode thermisch weitgehend isoliert sein.
Bei evakuierter Vakuumkammer wird dem Mischgefäß Wärme aus der Umgebung lediglich durch die Neusilberkapillaren für die Gaszuleitung und die Bedienung des Stößels sowie die

elektrischen Zuleitungen zum Widerstandsthermometer und zur Heizung zugeführt.+) Die Länge aller Zuleitungen vom Mischgefäß bis zu der Stelle, an der sie aus dem Vakuumteil austreten und Zimmertemperatur annehmen können, beträgt etwa 50 cm. Die Temperaturdifferenz auf dieser Länge ist rund 200 Grad. Der Wärmefluß durch die Zuleitungen ergibt sich aus den Wärmeleitfähigkeiten der Materialien und den geometrischen Daten; die Werte sind in Tab. 1 aufgeführt.

Die Abmessungen der Zuleitungen zum Platin-Meßwiderstand und zur Heizwicklung ergeben sich aus den Anforderungen an die Genauigkeit der Widerstandsmessung mit einer WHEATSTONEschen Brücke. Die Zuleitungen müssen gute elektrische

Tab. 1. Wärmefluß durch die Zuleitungen zum Mischgefäß

Teil des Mischgefäßes	Zuleitung	Abmessung [mm]	Querschnitt [mm^2]	λ $\left[\frac{kcal}{m \cdot s \cdot °C}\right]$	$\dot{Q}$ $\left[\frac{cal}{sek}\right]$
Pt-Meßwiderstand	3 Ag-Drähte	Ø 0,3	0,2	100	$8 \cdot 10^{-3}$
Heizwicklung	3 Ag-Drähte	Ø 0,3	0,2	100	$8 \cdot 10^{-3}$
Obere Mischkammer	1 Neusilberkapillare	2 x 0,1	0,6	5,6	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Untere Mischkammer	1 Neusilberkapillare	1 x 0,1	0,3	5,6	$0,7 \cdot 10^{-3}$
Stößel	1 Neusilberkapillare	1 x 0,1	0,3	5,6	$0,7 \cdot 10^{-3}$

+) Dünnwandige Rohre (0,1 mm) aus Contracid B 7 M der Fa. VACUUMSCHMELZE, Hanau, standen zum Zeitpunkt des Baues der Apparatur nicht zur Verfügung.

Contracid B 7 M hat eine etwa ebenso geringe Wärmeleitfähigkeit wie Edelstahl.

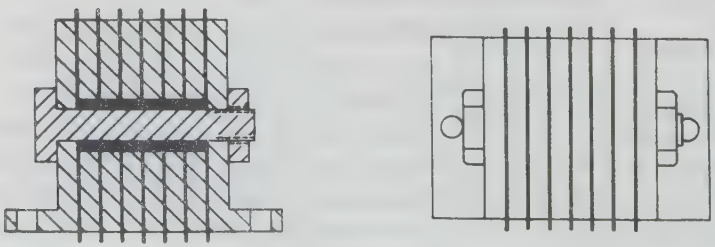
Leiter sein; sie sind dann nach der WIEDEMANN-FRANZschen Regel leider auch gute Wärmeleiter. Durch die Silberdrähte fließen allein $16 \cdot 10^{-3}$ cal/sek in das Kalorimeter. Die Wärmekapazität des gefüllten Mischgefäßes bei der Meßtemperatur beträgt rund 10 cal/Grad, das würde einen Temperaturgang von $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ Grad/sek ergeben. Hinzu kommt noch ein Wärmefluß von $2{,}7 \cdot 10^{-3}$ cal/sek durch die Neusilberkapillaren; der Temperaturgang des Mischgefäßes würde dann insgesamt etwa $2 \cdot 10^{-3}$ Grad/sek ausmachen. Da der Mischvorgang selbst mehrere Sekunden dauert und die dabei auftretende Temperaturänderung auf $1 \cdot 10^{-3}$ Grad genau gemessen werden soll, wäre dieser Temperaturgang unerträglich. Es ist vielmehr gefordert worden, den Temperaturgang

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} < 1 \cdot 10^{-4} \text{ Grad/sek}$$

zu halten, das entspricht einem Wärmefluß von

$$\dot{Q}_M < 1 \cdot 10^{-3} \text{ cal/sek}$$

zum Mischgefäß.
Diese Forderung ist nur dann erfüllbar, wenn der größte Teil des Wärmeflusses durch die Zuleitungen vor dem Misch-



a) b)

Abb. 7. Thermische Badkopplung für die elektrischen Zuleitungen zum Mischgefäß
a) Schnittzeichnung, b) Aufsicht

gefäß in das Kühlbad bzw. den Kupferblock abbeleitet werden kann. Das bedeutet vor allem, daß die elektrischen Zuleitungen zum Platin-Meßwiderstand und zur Heizwicklung elektrisch isoliert, aber gut wärmeleitend an den Block oder das Kühlbad angekoppelt werden müssen. Die Silberdrähte sind deshalb an 2 mm starken Kupferplättchen angelötet, die - von 0,1 mm starken Teflonfolien voneinander elektrisch isoliert - aufeinandergepreßt werden. Die Abb. 7 zeigt diese Anordnung, sie ist am Deckel der Vakuumkammer befestigt, vgl. die Abbn. 2 und 3. Zwischen den Kupferplättchen besteht bei elektrischer Isolierung wegen der großen Wärmeübergangsfläche und dem kleinen Abstand (0,1 mm) ein guter Wärmekontakt. Die Größe der Plättchen und damit der Wärmeübergangsfläche richtet sich nach dem noch zulässigen Wärmefluß zum Mischgefäß.
Schematisch zeigt das Flußschema Abb. 8 die thermische Kopplung der Zuleitungen an das Kühlbad. Die Wärmeübergangsfläche ist - wie im folgenden gezeigt wird - so ausgelegt, daß nur 1 Prozent der durch die Silberdrähte einfließenden Wärmemenge, also $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ cal/sek, in das Mischgefäß gelangt. Die Länge der Zuleitungen von der Badkopp-

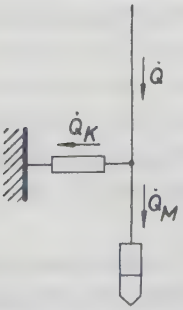


Abb. 8. Schema des Wärmeflusses aus der Umgebung in das Kalorimeter

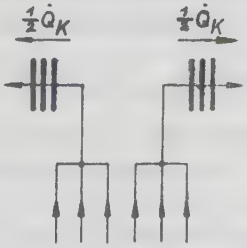


Abb. 9. Schema des Wärmeflusses innerhalb der thermischen Badkopplung

lung (Verzweigungspunkt des Flußschemas, Abb. 8) bis zum Mischgefäß beträgt 5 cm. Längs dieses Stückes der Zuleitungen herrscht dann eine Temperaturdifferenz von

$$\Delta T = \dot{Q} \cdot \frac{1}{\lambda \cdot F} = 0{,}2 \text{ Grad},$$

wie sich aus den in Tab. 1 angegebenen Daten ergibt. Da die Temperatur des Mischgefäßes der Temperatur des Kühlbades bzw. des Kupferblockes gleich ist, herrscht diese Temperaturdifferenz $\Delta T = 0{,}2$ Grad auch längs der Badkopplung; sie muß einen Wärmefluß

$$\dot{Q}_K = \dot{Q} - \dot{Q}_M = 15{,}8 \cdot 10^{-3} \text{ cal/sek}$$

zum Kühlbad bzw. zum Kupferblock bewirken. Es ist

$$\frac{\dot{Q}_K}{\Delta T} = \lambda \cdot \frac{F}{l} = \frac{15{,}8 \cdot 10^{-3}}{0{,}2} \simeq 8 \cdot 10^{-2} \text{ cal/sek·Grad}.$$

Das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten von Kupfer und Teflon ($\lambda = 0{,}04$ cal/m·sek·Grad [27]) ist etwa 2000 : 1, so daß bei Vernachlässigung der Wärmeübergangswiderstände der Wärmeleitwiderstand in der Kopplung praktisch in den Teflonfolien liegt. Modellmäßig vereinfacht fließt im ungünstigsten Fall der Wärmestrom $\dot{Q}_K/2$ von drei parallel geschalteten Zuleitungen durch drei hintereinander geschaltete Teflonplättchen von insgesamt 0,3 mm Stärke. Die Wärmeübergangsfläche muß dann

$$F = \frac{\dot{Q}_K}{2 \cdot \Delta T} \cdot \frac{3 \cdot l}{\lambda} = 320 \text{ mm}^2$$

betragen. Dem entspricht die Größe der Kupferplättchen von 17 x 20 mm mit einer zentralen Bohrung von 5 mm Durchmesser.

Die Zuleitungskapillaren zu den beiden Mischkammern sind direkt durch einen 1 mm starken Kupferdraht an die Vakuumkammer thermisch angekoppelt. Der durch sie fließende Wärmestrom von $2{,}7 \cdot 10^{-3}$ cal/sek wird damit praktisch vollständig an das Kühlbad bzw. den Kupferblock abgeführt.

2.26 Wärmeübertragung durch Strahlung

Die Abb. 10 zeigt schematisch vereinfacht die geometrische Anordnung von Mischgefäß und Vakuumkammer.
Die Innenfläche F_1 der Vakuumkammer beträgt

$$F_1 = 2r_1\pi h_1 + 2r_1^2\pi = 396 \text{ cm}^2.$$

Die Außenfläche F_2 des Mischgefäßes beträgt

$$F_2 = 2r_2\pi h_2 + 2r_2^2\pi.$$

Bei größter unterer Mischkammer, also im ungünstigsten Fall, ist $h_2 = 8$ cm, also $F_2 = 44 \text{ cm}^2$.

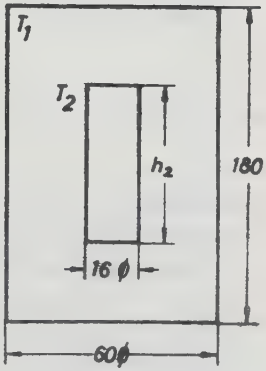


Abb. 10. Geometrische Anordnung von Mischgefäß und Vakuumkammer, schematisch vereinfacht

Die in der Zeiteinheit zwischen den Flächen F_1 und F_2 durch Strahlung übertragene Wärmemenge $\dot{Q}_{12}$ ergibt sich aus dem Gesetz von STEFAN-BOLTZMANN. Die Strahlung wirklicher Körper hat im allgemeinen eine andere Verteilung über die Wellenlängen als die des schwarzen Körpers. Für die Berechnung der Wärmeübertragung genügt es jedoch meistens, die Körper als grau zu betrachten, also das Emissionsverhältnis ε als unabhängig von der Wellenlänge anzunehmen. Dann ergibt das Gesetz von STEFAN-BOLTZMANN, summiert über alle Wellenlängen,

$$\dot{Q}_{12} = C_{12}F_1\left[\left(\frac{T_1}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_2}{100}\right)^4\right]$$

Die Strahlungsaustauschzahl C_{12} ist für umhüllende Flächen, wenn die äußere Fläche F_1 diffus strahlt,

$$C_{12} = \varepsilon_{12} \cdot C_s ,$$

wobei C_s = 1,38 cal/m^2·sek die Strahlungszahl des schwarzen Körpers und das Strahlungsaustauschverhältnis ε_{12} zwischen den Flächen F_1 und F_2 in diesem Fall durch

$$\varepsilon_{12} = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_2} + \frac{F_2}{F_1}\left(\frac{1}{\varepsilon_1} - 1\right)}$$

gegeben ist [28]. ε ist das Emissionsverhältnis der Gesamtstrahlung; für die schwarz angelaufene Kupferoberfläche des Mischgefäßes ist ungefähr ε = 0,5 [28].

Die Berechnung der Wärmeübertragung sei einmal für eine Vakuumkammer mit schwarz angelaufener Innenfläche und ohne Reflektor, zum anderen für eine Kammer mit einem Reflektor aus blankgewalztem Aluminiumblech an der Innenfläche vorgenommen. Beide Fälle sind für T_1 = 116,5°K, die höchste der gewählten Meßtemperaturen, und für eine Temperaturerniedrigung des Mischgefäßes um 1 Grad berechnet.

1. Vakuumkammer innen schwarz angelaufen, kein Reflektor

ε_2 = 0,5 [28] +)

$$\varepsilon_{12} = \frac{1}{\frac{1}{0,5} + \frac{44}{396}\left(\frac{1}{0,5} - 1\right)} = \frac{1}{2,11} = 0,47$$

C_{12} = 0,47 · 1,38 = 0,65 cal/m^2·sek

$\dot{Q}_{12} = 0,65 \cdot 396 \cdot 10^{-4}\ (1,165^4 - 1,155^4) = 1,6 \cdot 10^{-3}$ cal/sek

2. Vakuumkammer mit Reflektor aus blankem Al-Blech

ε_2 = 0,05 [28] +)

+) Diese Werte sind vermutlich zu groß; sie sind bei 20°C bzw. 170°C bestimmt worden [28]. Das Emissionsverhältnis nimmt mit fallender Temperatur schwach ab.

$$\varepsilon_{12} = \frac{1}{\frac{1}{0,5} + \frac{44}{396}\left(\frac{1}{0,05} - 1\right)} = \frac{1}{4,11} = 0,24$$

$$C_{12} = 0,24 \cdot 1,38 = 0,34 \text{ cal/m}^2\cdot\text{sek}$$

$$\dot{Q}_{12} = 0,34 \cdot 396\cdot10^{-4} \ (1,165^4 - 1,155^4) = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ cal/sek}$$

Durch Einsetzen eines Reflektors aus blankem Aluminiumblech läßt sich die durch die Strahlung in der Zeiteinheit übertragene Wärmemenge auf die Hälfte senken. Sie liegt dann gemeinsam mit der durch die elektrischen Zuleitungen zum Mischgefäß fließenden Wärmemenge von $0,16\cdot10^{-3}$ cal/sek noch unterhalb der festgesetzten Grenze von $1\cdot10^{-3}$ cal/sek. Es sei aber betont, daß die Berechnungen für die Wärmeübertragung durch Strahlung für ungünstige Bedingungen, wie sie praktisch nicht auftreten, ausgeführt worden sind. So ist z.B. für eine Temperaturerniedrigung von 0,1 Grad ohne Reflektor in der Vakuumkammer

$$\dot{Q}_{12} = 0,17 \cdot 10^{-3} \text{ cal/sek.}$$

2.27 Das Gasleitungssystem

2.271 Das Kondensieren der Gase in den Mischkammern

Eine Übersicht über das Gasleitungssystem gibt die Abb. 11.
Nach dem Einsetzen einer Folie zwischen die Mischkammern und dem Verschließen der Vakuumkammer wird das gesamte Gasleitungssystem über die Pumpleitung L_3 evakuiert und auf Dichtigkeit geprüft. Ist das Kalorimeter auf die Meßtemperatur abgekühlt, so kann bei belüfteter Vakuumkammer mit dem Kondensieren der Gase aus den Vorratsflaschen F_1, F_2 in die Mischkammern über die Gasleitungen L_1, L_2 begonnen werden.
Der Druckunterschied zwischen beiden Kammern darf während

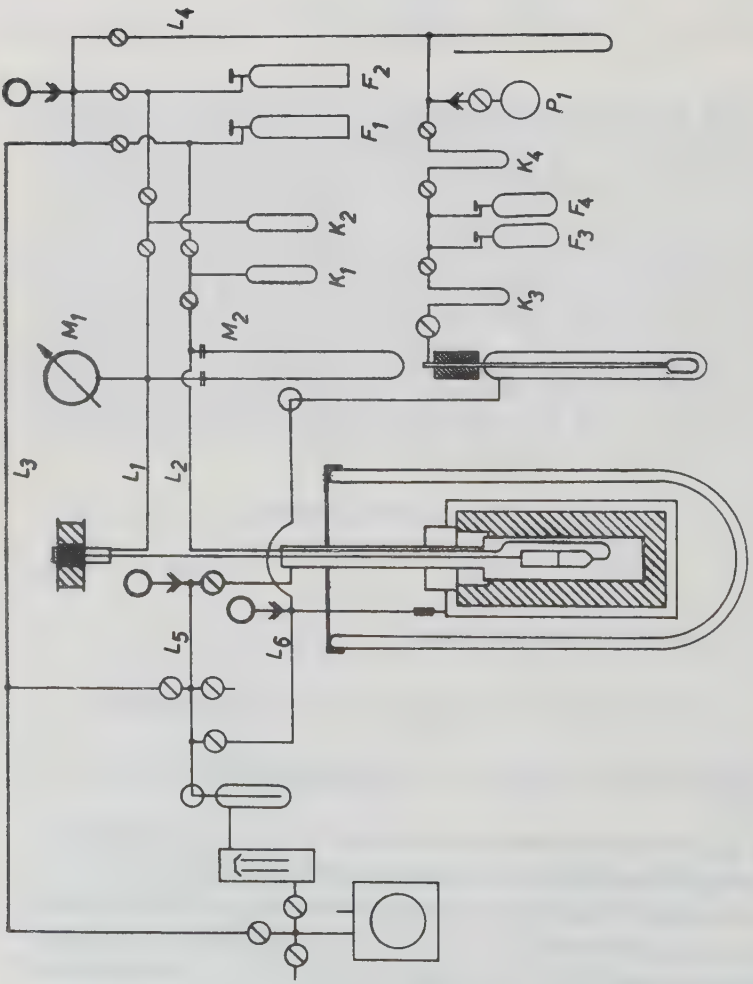


Abb. 11. Gasleitungssystem und Hochvakuumteil

des Kondensierens nicht sehr groß sein, da sich sonst die Kupferfolie dehnt. Die Gaszufuhr muß deshalb sorgfältig dosiert werden. Hierzu werden beide Gase zunächst in die Kühlfallen K_1, K_2 kondensiert [+)] und von dort aus durch Senken der Kühlbäder unter den Fallen langsam in die Mischkammern überdestilliert. Die Druckdifferenz kann hierbei am U-Rohr-Manometer M_2 beobachtet und bei vorsichtigem Arbeiten kleiner als 10 Torr gehalten werden. Den Absolutdruck zeigt ein Feinmeßmanometer M_1 an.

Nach dem Einsetzen der Kondensation der Gase in den Kammern steigt die Temperatur des Mischgefäßes sofort auf einen Wert an, der dicht unterhalb der Siedetemperatur des höhersiedenden Gases beim vorgegebenen Druck liegt und vom Wärmeentzug durch das Kühlbad bestimmt wird. Liegt die Siedetemperatur des zweiten Gases tiefer, so kondensiert zunächst nur das höhersiedende Gas in eine der Mischkammern. Sobald diese Kammer vollständig gefüllt ist und keine Kondensationswärme mehr frei wird, sinkt die Temperatur des Mischgefäßes entsprechend der Siedetemperatur des zweiten Gases auf einen tieferen Wert ab. Erst nachdem die Kondensation in der zweiten Kammer beendet ist, nimmt das Mischgefäß wieder die Meßtemperatur an und die Vakuumkammer kann evakuiert werden.
An Hand dieses Temperaturverlaufs wird der Kondensationsvorgang kontrolliert.

Längs der Zuleitungskapillaren im Vakuumteil des Kalorimeters herrscht ein Temperaturabfall von Zimmertemperatur bis auf die Meßtemperatur. Jede der Kapillaren ist bis zu einer Höhe mit kondensiertem Gas gefüllt, bei der

---

+) Beim Kondensieren von Argon mit flüssigem Stickstoff als Kühlbad konnte der sehr eindrucksvolle "vapour snake effect" beobachtet werden, s. Anhang S. 76.

die jeweilige Siedetemperatur überschritten wird. Druckänderungen im Gasleitungssystem haben lediglich eine Kondensation oder Verdampfung geringer Gasmengen in den Neusilberkapillaren an einer Stelle zur Folge, die oberhalb der Badkopplung liegt und zu keiner beobachtbaren Temperaturänderung des Mischgefäßes führt.

2.272 Das Mischen der kondensierten Gase

Der Mischvorgang kann nunmehr durch Zertrennen der Folie mit dem Stößel [vgl. Abb. 1] ausgelöst werden. Das System bleibt auch während der Messung zum Gasteil hin (Kühlfallen K_1, K_2) offen und der Druck konstant. Während der Messung wird die Mischung mit dem gleichzeitig als Rührer ausgebildeten Stößel gerührt. Das Rühren soll eine rasche und vollständige Durchmischung sowie eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Mischgefäß gewährleisten. Die auftretende Rührwärme beträgt etwa 0,01 cal/Hub, d.h. sie bewirkt bei einer Wärmekapazität des gefüllten Mischgefäßes von größenordnungsmäßig 10 cal/Grad eine Temperaturerhöhung von etwa 0,001 Grad/Hub. Diese Temperaturerhöhung beim Rühren ist deutlich beobachtbar und muß bei der graphischen Auswertung der Temperatur-Zeit-Kurve berücksichtigt werden. Hierzu ist ein definiertes Rühren erforderlich, z.B. durch eine bekannte Anzahl von einzelnen Rührhüben in zeitlich gleichem Abstand. Die entsprechende Rührvorrichtung ist in Abb. 12 wiedergegeben. Der Rührer im Mischgefäß ist über eine Neusilberkapillare NK mit dem Weicheisenkern in der geschlossenen Messinghülse MH verbunden. Die Neusilberkapillare NK führt durch die Zuleitungskapillare zur oberen Mischkammer; die Gaszufuhr erfolgt durch die Messinghülse [vgl. Abb. 11]. Der Weicheisenkern kann mit einer Magnetspule, die über die Hülse geschoben ist, gesenkt und gehoben werden. Die Spule ist an einem starken Perlonfaden am Mitnehmerstift einer Exzenterscheibe, die von einem Elektromotor mit Unter-

setzung angetrieben wird, aufgehängt. Durch Versetzen des Stiftes in einem radialen Schlitz der Exzenterscheibe kann die Hubhöhe verändert und der Länge der jeweiligen unteren Mischkammer angepaßt werden.

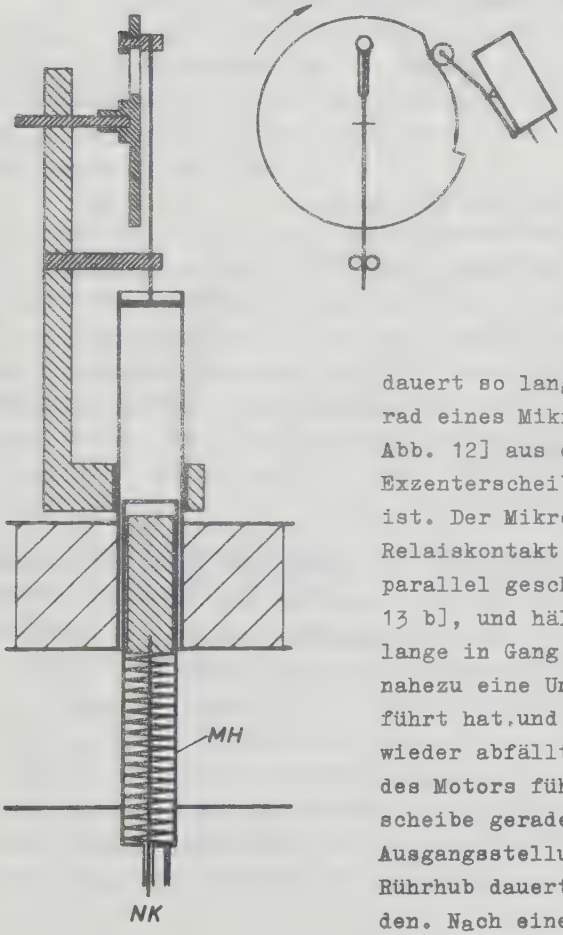


Abb. 12. Hubvorrichtung für den Rührer des Mischgefäßes

Der Umlauf der Exzenterscheibe wird durch einen Schaltimpuls eines Impulsgebers an den Elektromotor ausgelöst [vgl. die Abbn. 13a und 13b]. Der Schaltimpuls dauert so lange, bis das Laufrad eines Mikroschalters [vgl. Abb. 12] aus dem Ausschnitt der Exzenterscheibe herausgeführt ist. Der Mikroschalter ist zum Relaiskontakt des Impulsgebers parallel geschaltet [vgl. Abb. 13 b], und hält den Motor so lange in Gang, bis die Scheibe nahezu eine Umdrehung ausgeführt hat und der Mikroschalter wieder abfällt. Der Nachlauf des Motors führt die Exzenterscheibe gerade wieder in die Ausgangsstellung zurück. Ein Rührhub dauert etwa zwei Sekunden. Nach einer bestimmten Zeit erfolgt ein neuer Schaltimpuls und der Zyklus wiederholt sich. Die Zahl der Schaltimpulse zeigt ein mechanisches Zählwerk am

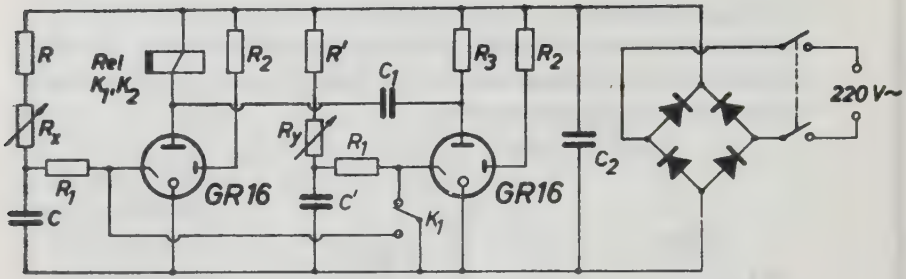


Abb. 13a. Impulsgeber mit CERBE-RUS-Kaltkathodenröhre GR 16

Rel: Gleichstromrelais, 6,5 kΩ, Anzug bei ca. 12 mA
R_1 = 2 kΩ, 1 W
R_2 = 10 MΩ, 0,5 W
R_3 = 6,5 kΩ, 8 W
C_1 = 0,5 µF, 250 V
C_2 = 2 µF, 350 V

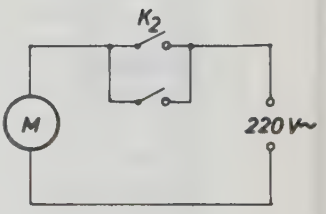


Abb. 13b. Motorschaltung der Hubvorrichtung [Abb. 12]

Relais des Impulsgebers an. Sowohl die Dauer der Schaltimpulse als auch die Zeit zwischen den Impulsen ist durch C, $(R + R_x)$, C', $(R' + R_y)$ gegeben und kann am Impulsgeber mit Hilfe der Widerstände R_x und R_y verändert werden.

2.3 Meßeinrichtung

2.31 Temperaturmessung

2.311 Meßverfahren und Meßgenauigkeit

Die Temperatur des Mischgefäßes wird mit einem Platin-Widerstandsthermometer gemessen. Der Platin-Meßdraht mit einem Nennwiderstand von 100 Ohm bei 0°C ist in Hartglas eingeschmolzen +), die Anschlußdrähte aus einer Platinlegierung sind mit den Zuleitungen aus 0,3 mm starkem Silberdraht verschweißt.

Das 25 mm lange Glasstäbchen mit 2 mm Durchmesser sitzt gut passend in dem Kupferfinger der oberen Mischkammer [vgl. Abb. 1]. Etwas Silikonöl, wie es als Treibmittel in Öldiffusionspumpen benutzt wird, gewährleistet einen guten Wärmeübergang zwischen dem Widerstandsthermometer und dem Mischgefäß. Der Wärmeübergang vom Platinwiderstand zur Badkopplung über die drei 5 cm langen 0,3 mm starken Silberdrähte ist im Vergleich dazu schlecht. Die Wärmeflußverhältnisse verdeutlicht das Ersatzschaltbild Abb. 14.

Der Wärmeleitwiderstand R_1 der Zuleitungen (Silber: $\lambda = 1$ cal/cm·sek·Grad) beträgt

$$R_1 = \frac{1}{\lambda \cdot F} = 2400 \text{ sek·Grad/cal.}$$

Der Wärmeleitwiderstand R_2 liegt praktisch bei Vernachlässigung der Wärmeübergangswiderstände in der 0,2 mm starken Glashaut über der 20 mm langen Platinwendel und der im Mittel 0,2 mm starken Silikonölschicht zwischen dem Widerstandsthermometer und dem Kupferfinger (Wärmeleitfähigkeit der Glas- und Silikonölschicht: $\lambda \approx 2{,}7 \cdot 10^{-3}$

+) Ausführung P 4 der Fa. DEGUSSA, Hanau

cal/cm·sek·Grad)

$$R_2 = \frac{1}{\lambda \cdot F} = 12 \text{ sek·Grad/cal.}$$

Das Verhältnis der Wärmeleitwiderstände beträgt

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{2400}{12} = 200.$$

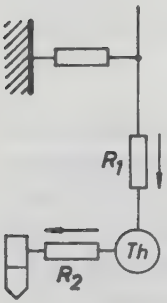


Abb. 14. Ersatzschaltbild für den Wärmefluß am Widerstandsthermometer

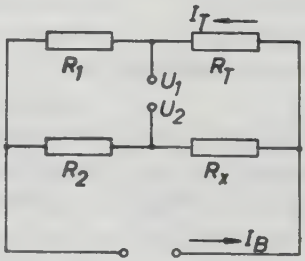


Abb. 15. WHEATSTONEsche Brückenschaltung
Verzweigungswiderstände
$R_1 = R_2 = 1000$ Ohm,
R_T: Platinmeßwiderstand
R_x: 5 Dekaden

Die Glas- und Silikonölschicht mit der Dicke $\delta = 0{,}04$ cm hat eine Temperaturleitfähigkeit

$$\varkappa = \frac{\lambda}{\varrho \cdot c_p} \quad 0{,}003 \text{ cm}^2/\text{sek}.$$

Ein Vergleich mit $\delta^2 = 0{,}0016$ cm^2 ergibt für den Temperaturausgleich zwischen dem Meßwiderstand und dem Mischgefäß eine Relaxationszeit von etwa 0,5 sek. Da die Temperaturänderung beim Mischen einige Sekunden dauert, folgt die Temperatur des Widerstandsthermometers der des Mischgefäßes hinreichend trägheitsfrei nach.

Der Widerstand des Platinmeßdrahtes wird mit einer fünfstelligen Präzisionsmeßbrücke der Fa. AEG in WHEATSTONE-Schaltung gemessen. Im Galvanometerzweig der Brücke liegt ein Kompensationsschreiber (Fa. PHILIPS) mit einer Empfindlichkeit von 1 mV / 25 cm. Innerhalb des Meßbereiches von 1 mV hängt der Schreiberausschlag praktisch linear von der Brückenverstimmung ab +). Ebenso ist innerhalb des geringen Temperaturbereiches, der während der Messung überstrichen wird, der Widerstand des Platin-Meßdrahtes eine lineare Temperaturfunktion.
Abb. 15 ist das Prinzipschaltbild einer WHEATSTONEschen Brücke. R_T ist der Meßwiderstand, R_1 und R_2 sind die Verzweigungswiderstände und R_x ist der Kurbelwiderstand mit 5 Dekaden von 9 x 100 Ohm bis 9 x 0,01 Ohm. Damit Meßfehler durch die Zuleitungswiderstände des Thermometers vermieden werden, wird in Dreileiteranordnung gemessen (nicht eingezeichnet). Die Verzweigungswiderstände sind daher einander gleich, $R_1 = R_2$. Außerdem ist der gesamte Brückenstrom I_B praktisch doppelt so groß wie der Thermometerstrom I_T.
Am Schreiber liegt die Spannung $U = U_2 - U_1$. Da es sich um einen Kompensationsschreiber handelt, ist sein Eingangswiderstand unendlich groß. Bei einer Änderung dR_T infolge einer Temperaturänderung $d\vartheta$ ändert sich U_1, während U_2 konstant bleibt. Es ist daher

$$dU = - dU_1 = - d\left(\frac{U_o \cdot R_1}{R_1 + R_T}\right) = \frac{U_o \cdot R_1}{(R_1 + R_T)^2}\, dR_T = \frac{R_1 \cdot I_T}{R_1 + R_T}\, dR_T .$$

+) Die relative Änderung der Empfindlichkeit

$$E = \left(\frac{\partial U}{\partial R_T}\right)_{R_1, U_o} = \frac{R_1 \cdot U_o}{(R_1 + R_T)^2}$$

ist

$$\frac{1}{E}\left(\frac{\partial E}{\partial R_T}\right)_{R_1, U_o} = - \frac{2}{R_1 + R_T} \approx - 2 \cdot 10^{-3}\, \Omega^{-1} \quad (R_T \ll R_1 = 10^3 \Omega)$$

Es gilt

$$dR_T = R_o \, \alpha \, d\vartheta,$$

wobei R_o der Widerstand des Meßdrahtes bei 0°C und α der Temperaturkoeffizient ist. Also ist

$$\frac{dU}{d\vartheta} = R_o \, \alpha \, I_T \, \frac{R_1}{R_1 + R_T} \, .$$

Prinzipiell läßt sich durch einen hohen Brückenstrom $I_B = 2 \, I_T$ eine hohe Empfindlichkeit erreichen. Infolge der Eigenerwärmung des Meßwiderstandes sind dem Brückenstrom jedoch Grenzen gesetzt. Bei zu großem Brückenstrom stimmt erstens die Temperatur des Meßwiderstands nicht mit der Temperatur des Mischgefäßes überein, zweitens wird dem Mischgefäß eine zu große Wärmemenge zugeführt.
Die Fehlmessung der Meßtemperatur selbst während des Mischens ist nicht kritisch. Die Meßtemperatur ist definiert als die Temperatur der getrennten Mischungskomponenten unmittelbar vor dem Auslösen des Mischungsvorgangs. Eine streng isotherme Messung ist ohnehin nicht möglich, da die relativ schnell auftretende Temperaturänderung während des Mischens wegen der Trägheit der elektrischen Heizung nicht ebenso schnell kompensiert werden kann.
Es kommt auf die exakte Bestimmung der Temperaturdifferenzen an, und man kann wegen des großen Verhältnisses der Wärmeleitwiderstände $R_1/R_2 = 200$ [vgl. Abb. 14] annehmen, daß bei konstanter Heizleistung im Meßwiderstand die Temperaturdifferenz zwischen Mischgefäß und Meßwiderstand konstant bleibt.

Aus den gleichen Überlegungen, wie sie bei der Begrenzung der Wärmezufuhr aus der Umgebung ins Mischgefäß durch Wärmeleitung und Strahlung angestellt worden sind, muß eine maximale Heizleistung

$$L_{max} = R_T \cdot I^2_{T,max}$$

festgesetzt werden. Es wird wiederum gefordert, daß der durch die maximale Heizleistung des Meßwiderstandes hervorgerufene Wärmestrom $\dot{Q}$ ins Mischgefäß die Bedingung

$$\dot{Q}_{max} = L_{max} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ cal/sek}$$

erfüllt. $\dot{Q}_{max}$ ergibt bei einer Wärmekapazität des gefüllten Mischgefäßes von ca. 10 cal/Grad einen zusätzlichen Temperaturgang von $1 \cdot 10^{-4}$ Grad/sek.
Für den maximalen Thermometerstrom $I_{T,max}$ ist die Empfindlichkeit des Schreibers

$$\frac{dU}{d\vartheta} = \alpha \sqrt{\frac{R_o L_{max}}{1 + \alpha \cdot \vartheta}} \cdot \frac{R_1}{R_1 + R_o(1 + \alpha\vartheta)} ,$$

$$R_T = R_o (1 + \alpha \cdot \vartheta), \quad \vartheta = \text{Temperatur in °C.}$$

$dU/d\vartheta$ soll bei vorgegebenem L_{max}, α und ϑ möglichst groß werden, lediglich R_o und R_1 können variiert werden. Bei festgehaltenem R_1 gibt es ein Maximum an der Stelle

$$R_o(1 + \alpha\vartheta) = R_1; \quad \left(\frac{dU}{d\vartheta}\right)_{R_o(1+\alpha\vartheta)=R_1} = \frac{1}{2} \alpha \sqrt{\frac{R_o \cdot L_{max}}{1 + \alpha \cdot \vartheta}} .$$

Dieser Fall entspricht einer symmetrischen Brücke mit vier gleichen Widerständen. Wählt man dagegen stets

$$R_1 \gg R_o (1 + \alpha \cdot \vartheta),$$

so wird

$$\left(\frac{dU}{d\vartheta}\right)_{R_1 \gg R_o(1+\alpha\vartheta)} = \alpha \sqrt{\frac{R_o \cdot L_{max}}{1 + \alpha \cdot \vartheta}} .$$

$dU/d\vartheta$ ist also in diesem Fall stets doppelt so groß wie bei symmetrischer Brücke.
Bei begrenztem Brückenstrom läßt sich also eine erhöhte Empfindlichkeit durch folgende Bedingungen [29] erreichen:

1. Der Wert R_o des Meßwiderstands bei 0°C soll möglichst groß sein,
2. Die Verzweigungswiderstände R_1 und R_2 sollen groß gegen R_T sein.

In der folgenden Tabelle 2 ist für die drei gewählten Meßtemperaturen die Empfindlichkeit $dU/d\vartheta$ unter den angegebenen Bedingungen aufgeführt.

Tab. 2. Empfindlichkeit des Kompensationsschreibers $R_o = 100\Omega$, $R_1 \gg R_o(1+\alpha\vartheta)$ $[R_1=R_2=1000\Omega]$, $\dot{Q}_{max} = 10^{-3}$ cal/sek

T [°K]	ϑ [°C]	$dU/d\vartheta$ [mV/°C]	$dA/d\vartheta$ [cm/°C]	$\dot{Q}$ (für I_B=10 mA) [cal/sek]
77,50	-195,65	3,1	77,5	$0{,}49 \cdot 10^{-3}$
86,0	-187,15	2,8	70,0	$0{,}58 \cdot 10^{-3}$
116,50	-156,65	2,2	55,0	$0{,}88 \cdot 10^{-3}$

Der Kompensationsschreiber hat eine Ablesegenauigkeit von 0,2 Prozent des Skalenendwertes. Das entspricht 0,5 mm Papierbreite; die Strichstärke der Schreibfeder ist 0,4 mm.

Alle Messungen wurden mit einem Brückenstrom von 10 mA ausgeführt. Die dazugehörige Thermometerleistung $\dot{Q}$ ist in Spalte 5 der Tab. 2 angegeben, sie liegt in jedem Fall unter der festgelegten Grenze von $\dot{Q}_{max} = 1 \cdot 10^{-3}$ cal/sek.

Die Empfindlichkeit des Schreibers beträgt bei $I_B = 10$ mA mindestens

$$\frac{dU}{d\vartheta} = 2 \text{ mV/Grad} \quad \text{bzw.} \quad \frac{dA}{d\vartheta} = 50 \text{ cm/Grad},$$

seine Ablesegenauigkeit ist dann

$$\Delta T \text{ (pro 0,05 cm)} = \frac{d\vartheta}{dA} \cdot 0{,}05 = \frac{0{,}05}{50} = 0{,}001 \text{ Grad}.$$

2.312 Kalibrierung des Widerstandsthermometers

Die für den Platin-Meßwiderstand von 100 Ohm bei 0°C angegebenen Widerstandswerte der Platin-Grundwertreihe (DIN 43760) sind mit einer Toleranz +) versehen, die im Bereich von 100°K etwa ± 1,2°K ausmacht.
Zur genauen Festlegung der Temperatur-Widerstand-Beziehung und zur Bestimmung der Konstanten einer quadratischen Interpolationsgleichung

$$R_T = R_o \ (1 + A\vartheta + B\vartheta^2)$$

sind Messungen des Widerstandes bei drei vorgegebenen Temperaturen notwendig, von denen zur Bestimmung von R_o eine zweckmäßigerweise 0°C ist.

1. Messung des Platin-Widerstandes am Eispunkt:

Der Eispunkt ist der Gleichgewichtszustand zwischen Eis und luftgesättigtem Wasser bei Normaldruck. Der Einfluß des Luftdrucks auf die Gleichgewichtstemperatur ergibt nach der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung

$$\frac{d\vartheta}{dp} = - 0{,}00752 \text{ Grad/Atm.}$$

Schwankungen des Luftdrucks sind hiernach vernachlässigbar. Nach STIMSON und CRAGOE [30] ist die Temperatur des gewöhnlichen Eispunktes bequem auf 0,001 Grad reproduzierbar.
Die absolute Temperatur des Eispunkts ist 273,15°K.

Beim Eispunkt wurde mit $R_1 = R_2 = 1000\,\Omega$ und einem Brückenstrom $I_B = 2$ mA gemessen:

$$R_{273{,}15°K} = R_o = 100{,}065\,\Omega .$$

+) Liste T 151 "Meßwiderstände für Widerstandsthermometer" der Fa. DEGUSSA, Hanau

Nach den Angaben der Fa. DEGUSSA ist $R_o = (100 \pm 0{,}1)\,\Omega$. Der gemessene Wert liegt oberhalb des Grundwertes, aber innerhalb der angegebenen Toleranz.

2. Messung des Platin-Widerstandes am Kohlendioxid-Sublimationspunkt:

Der CO_2-Sublimationspunkt 194,64°K ist einer der sekundären thermometrischen Fixpunkte unterhalb 0°C [31]. Das Widerstandsthermometer befindet sich in einem mit feinpulverisiertem Trockeneis gefüllten DEWAR-Gefäß. Im untersten Teil des DEWAR-Gefäßes befindet sich ein elektrischer Heizer (2 Watt). Die Heizung ist erforderlich, weil sonst zu wenig Kohlendioxid sublimiert und das Trockeneis von Luft umgeben ist, welche die Einstellung des Sublimationsgleichgewichts erschwert und leicht eine zu niedrige Gleichgewichtstemperatur ergibt [3]. Das Trockeneis wird durch ständiges Nachstoßen aufgefüllt. Wegen des schlechten Wärmeübergangs dauert die Einstellung des thermischen Gleichgewichts zwischen dem Trockeneis und dem Widerstandsthermometer mehrere Stunden.
Für einen Luftdruck von 751,4 mm Hg (bei 21°C) wurde $R_T = 68{,}65\,\Omega$ gemessen ($R_1=R_2=1000\Omega$, $I_B=2mA$). Die Korrektur des Druckes auf 0°C Quecksilbertemperatur und Normalbeschleunigung ergibt $P_{korr.} = 748{,}9$ Torr. Die zugehörige Sublimationstemperatur ist berechnet nach [3]

$$\log_{10} P_{korr.} = 9{,}81137 - \frac{1349}{T} ,$$

$$T = 194{,}47\ °K .$$

Also ist

$$R_{194{,}47°K} = 68{,}65\,\Omega .$$

Nach den Angaben der Fa. DEGUSSA ist $R_{194{,}47°K} = (68{,}81 \pm 0{,}3)\,\Omega$. Der gemessene Wert liegt unterhalb des Grundwertes, aber innerhalb der angegebenen Toleranz.

3. Messung des Platin-Widerstandes auf einem Punkt der Sauerstoff-Dampfdruckkurve

Das Kalorimeter wurde in der Anordnung Abb. 2 mit flüssigem Sauerstoff abgekühlt und der Dampfdruck des Kühlbades auf etwa 219 Torr geregelt; die Kühlbadtemperatur war 79,8°K. Reinster Sauerstoff, gewonnen durch thermische Zersetzung von Kaliumpermanganat [vgl. 2.4], wurde in das Mischgefäß ohne Trennfolie kondensiert. Das Mischgefäß war nur zu zwei Dritteln mit flüssigem Sauerstoff gefüllt, der Dampfdruck des Sauerstoffs konnte am Quecksilbermanometer M_3 [vgl. Abb. 11] auf etwa $\pm$ 0,1 Torr genau abgelesen werden. In diesem Temperaturbereich ist die Steigung der Dampfdruckkurve von Sauerstoff etwa 30 Torr/Grad, also ist die Temperaturbestimmung auf etwa $\pm$ 0,003 Grad genau.
Der bei einer Quecksilbertemperatur von 20°C bestimmte Dampfdruck von 220,1 mm Hg ergibt einen auf 0°C und Normalbeschleunigung korrigierten Wert von

$$P_{O_2} = 219{,}4 \text{ Torr} .$$

Aus der von HOGE [32] gemessenen Dampfdruckkurve von Sauerstoff entnimmt man die dazugehörige Gleichgewichtstemperatur

$$T = 79{,}807 \text{ °K} .$$

Bei dieser Temperatur ist ($R_1=R_2=1000\Omega$, $I_B=2\text{mA}$)

$$R_{79{,}81\text{°K}} = 21{,}395\,\Omega .$$

Nach der Platin-Grundwertreihe beträgt der Widerstand des Platin-Meßdrahtes bei 79,81°K $R_{79{,}81\text{°K}} = 21{,}36\,\Omega$; die Fa. DEGUSSA gibt für diesen Temperaturbereich eine Abweichung von $\pm$ 0,5 an. Der gemessene Wert liegt über dem Grundwert, aber innerhalb der angegebenen Toleranz.

Die beim Eispunkt 273,15°K und bei 79,81°K gemessenen

Widerstandswerte liegen beide über den entsprechenden Werten der Grundwertreihe, der bei 194,47°K gemessene Wert liegt tiefer. Also hat der Platin-Meßwiderstand nicht nur einen von der Grundwertreihe abweichenden R_o-Wert, sondern auch eine abweichende Temperaturabhängigkeit.
Die Konstanten der Interpolationsgleichung

$$R_T = R_o\ (1 + A\vartheta + B\vartheta^2)$$

berechnen sich aus den gemessenen R_T-ϑ-Wertepaaren zu

$$R_o = 100{,}065\ \Omega,$$
$$A = 3{,}937 \cdot 10^{-3}\ \text{Grad}^{-1},$$
$$B = 6{,}674 \cdot 10^{-7}\ \text{Grad}^{-2}.$$

Mit Hilfe eines von BUERSCHAPER [33] angegebenen Verfahrens lassen sich einfach und in kurzer Zeit Widerstands-Temperatur-Tabellen ausrechnen. Hier seien lediglich die Widerstandswerte des Widerstandsthermometers bei den drei gewählten Meßtemperaturen angegeben.

Tab. 3. Widerstandswerte des Platin-Meßwiderstands für die Meßtemperaturen

T [°K]	ϑ [°C]	R_T [Ω]
77,5	-195,65	20,425
86,0	-187,15	23,991
116,5	-156,65	36,707

2.32 Bestimmung der Heizenergie

Die Messung der Temperaturänderung beim Mischen allein ergibt noch nicht die exakte Größe der Mischungswärme. Eine Berechnung aus der Wärmekapazität des Mischgefäßes und der Mischung wäre viel zu ungenau und kann nur zur überschlägigen Abschätzung dienen.

Eine genaue Bestimmung der Mischungswärme ist vielmehr möglich, wenn die auftretende Temperaturänderung mit einer solchen verglichen wird, die durch Zuführen einer bestimmten elektrischen Heizenergie in das Mischgefäß hervorgerufen wird.
Zu diesem Zweck befindet sich auf der oberen Mischkammer eine Heizwicklung [vgl. die Abbn. 2 und 3] aus Manganin-Heizdraht mit einem Widerstand von rund 150 Ohm. Die Heizenergie wird durch Messung des Widerstandes der Heizwicklung, der Heizspannung und der Heizzeit bestimmt.

2.321 Messung des Heizwiderstandes

Die Messung des Widerstandes der Heizwicklung erfolgt in WHEATSTONE-Schaltung mit einer Präzisions-Meßbrücke der Fa. SIEMENS u. HALSKE, 4 Dekaden zu 9 x 100 Ohm bis 9 x 0,1 Ohm. Als Nullinstrument dient ein Spiegelgalvanometer der Fa. RUHSTRAT, Göttingen, Typ KSG 6, mit einem Innenwiderstand von 55Ω und einer Stromempfindlichkeit $1{,}4 \cdot 10^{-8}$ Amp/mm·m. Der Heizwiderstand ist in Dreileiterschaltung angeschlossen, so daß keine Meßfehler durch die Zuleitungen (Silberdrähte, 0,3 mm Ø, 50 cm lang) auftreten. Die Messung des Heizwiderstandes ist auf etwa 0,05Ω, also auf etwa ± 0,3 Promille genau; sie erfolgt unmittelbar vor dem Mischen.

2.322 Messung der Heizspannung

Die Spannungsquelle für die Heizung [vgl. Schaltbild Abb. 16] ist ein Gleichspannungskonstanter der Fa. GOSSEN mit einem Spannungsbereich von 1 bis 15 V und einer Stabilität von 1 : 150 bei maximalen Netzschwankungen von ± 10 Prozent. Die Spannungsstabilität des Konstanters wurde in einer Kompensationsschaltung über mehrere Stunden nachgeprüft. Die langfristigen Schwankungen mit einer Periode von etwa 1 Stunde liegen innerhalb ± 1 Promille, die von etwa 5 Minuten um ± 0,1 Promille.

Die Heizspannung wird an einem Spannungsteiler von 100 Ω : 10 Ω [vgl. Schaltbild, Abb. 16] mit einem Kompensator (Fa. RUHSTRAT, Göttingen, Typ TK) ebenfalls vor dem Mischen bestimmt. Obwohl der Spannungskonstanter gegen Belastungen von etwa 1 Watt (Größenordnung der Heizleistung) unempfindlich ist, wird während der Kompensationsmessung anstelle des Heizwiderstandes ein Belastungswiderstand gleicher Größe an die Spannungsquelle gelegt.

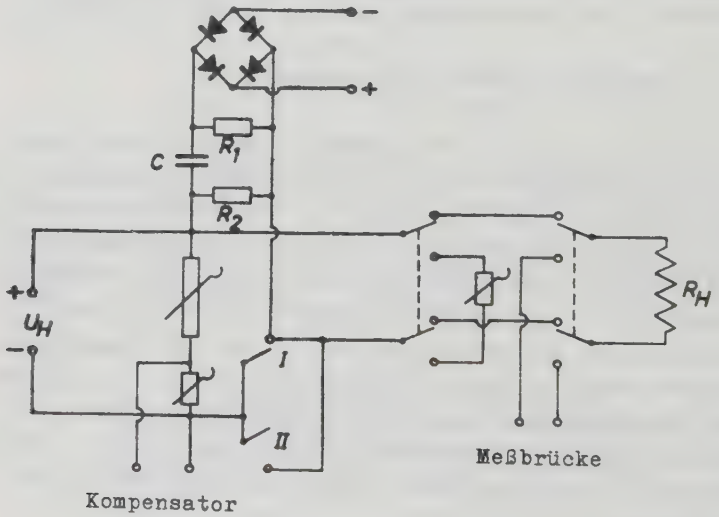


Abb. 16. Schaltung des Heizwiderstandes, mit R-C-Glied zur Auslösung der elektronischen Uhr
$R_1 = R_2 = 1$ kΩ, $C = 1/\mu F$

Als Spannungsnormal dient ein WESTON-Element, das regelmäßig mit einem von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Braunschweig, geeichten Normalelement verglichen wird. Nullinstrument ist ein Lichtmarkengalvanometer (Fa. Dr. B. LANGE, Typ MULTIFLEX MG 0) mit einem Eingangswiderstand von 15 Ω und einer Stromempfindlichkeit von

$5 \cdot 10^{-8}$ Amp/mm·m.

Die Heizspannung beträgt etwa 10 V und wird für die Kompensationsmessung im Verhältnis 10 : 1 geteilt. Die Bestimmung der Teilspannung von etwa 1 V mit dem Kompensator ist auf ± 0,0001 V möglich, der relative Fehler in der Bestimmung der Heizspannung beträgt also ± 0,1 Promille. Das ist auch die Größenordnung, in der die kurzfristigen Spannungsschwankungen des Konstanters liegen.

2.323 Messung der Heizzeit

Bei der Zeitmessung der Heizperiode mit einer mechanischen Stoppuhr ist die Meßgenauigkeit bei Heizzeiten von etwa 1 sek durch die Ablesegenauigkeit von bestenfalls ± 0,0' sek auf etwa ± 1 Prozent beschränkt. Hinzu kommt ein Fehler in der gleichen Größenordnung, der bei Stoppuhren mit eingebauten elektrischen Kontakten oder bei Stoppautomaten [34] durch die unterschiedlicher Schaltzeiten der Ruhe- und Arbeitskontakte beim Ein- und Ausschalten bedingt ist. Bei Stoppautomaten kommen noch unterschiedliche Schaltzeiten des Auslösemechanismus der Uhr hinzu.

Die Schaltfehler könnten gemeinsam mit dem Gangfehler der mechanischen Uhr festgestellt werden, wenn - mit welcher Anordnung auch immer - anstelle der Heizung eine sehr viel genauere elektronische Uhr ein- und ausgeschaltet wird. Der Vergleich von Stoppuhr und Zusatzmechanismus mit der elektronischen Uhr bei mehreren Zeiten liefert innerhalb von Zeiträumen (bis zu etwa 10 min), in denen die Ganggenauigkeit der Stoppuhr konstant bleibt, beim Auftragen der Meßzeit an der elektronischen Uhr gegen die Meßzeit an der Stoppuhr eine Gerade, aus deren Steigung (Abweichung von 1) der Gangfehler bestimmt werden kann. Liegt der Schaltfehler des Zusatzmechanismus außerhalb der Meßgenauigkeit der Stoppuhr, so erhält man bei der Extrapolation auf die Meßzeit Null den Schaltfehler als Ordinatenabschnitt.

Sollen Heizzeiten von größenordnungsmäßig 1 sek mit einer Genauigkeit von mindestens ± 1 Promille gemessen werden, so kann eine mechanische Stoppuhr wegen ihrer begrenzten Ablesegenauigkeit nicht verwendet werden. Für die vorliegenden Messungen stand eine schwingquarzgesteuerte elektronische Uhr der Fa. RHODE u. SCHWARZ zur Verfügung. Der Frequenzbereich dieser Uhr reicht von 1 Hz bis 100 kHz, d.h. es können noch 10^{-5} sek abgelesen werden. Da die Ganggeschwindigkeit einer elektronischen Uhr naturgemäß konstant ist, kann ihr Gangfehler durch Vergleich mit dem Zeitzeichen der Bundespost (Telephon) über mehrere Stunden leicht festgestellt werden. Die persönliche Gleichung beim Ein- und Ausschalten der Quarzuhr auf das akustische Zeitzeichen hin beträgt bei einiger Übung nur 0,01 sek und fällt bei Vergleichszeiten von mehreren Stunden nicht mehr ins Gewicht.
Bei einem solchen Vergleich wurde festgestellt, daß die benutzte Quarzuhr um etwa 0,05 Promille zu schnell läuft. Dieser Gangfehler ist so gering, daß er nicht berücksichtigt zu werden braucht. Für die hier vorliegenden Messungen reicht eine Meßgenauigkeit der Heizzeit von ± 0,1 Promille.
Diese mit der Quarzuhr erreichbare Meßgenauigkeit sollte jedoch nicht durch die Verwendung von Relais in einer Schaltvorrichtung verdorben werden. Die Ansprechzeiten normaler Fernmelderelais betragen etwa 5 msek, die Abfallzeiten im Mittel 10 msek. Nur bei der Verwendung von Sonderrelais (z.B. Telegraphenrelais) kommt man bestenfalls auf 0,1 msek [35]. Um allen diesen Unsicherheiten aus dem Wege zu gehen, wurde eine relaislose Schaltvorrichtung zur exakten gleichzeitigen Schaltung von Heizung und Quarzuhr gewählt, vgl. Abb. 16. Die elektronische Uhr schaltet bei jedem eingehenden Schaltimpuls gleicher Polarität abwechselnd ein und aus. Es muß also dafür gesorgt werden, daß gleichzeitig mit dem Ein- und Ausschalten der Heizung solche Schaltimpulse auftreten.
Parallel zum Heizwiderstand [vgl. Abb. 16] liegt ein R-C-Glied mit einer Abklingzeit $R \cdot C = 10^{-3}$ sek. Die Impulse

des R-C-Differentiations-Gliedes werden in GRAETZ-Schaltung gleichgerichtet, s. Abb. 18.
Beim Ausschalten der Heizung entlädt sich der Kondensator im wesentlichen über den Heizwiderstand ($R_H \simeq 150\,\Omega$, $R_1 = R_2 = 1\ k\Omega$). Die dabei im Heizwiderstand freiwerdende Energie ist bei ca. 15 V Heizspannung $\frac{1}{2}\ C\ U^2 \simeq 10^{-4}$ Wattsek sie ist vernachlässigbar gegenüber der definiert hineingegebenen Heizenergie von 1 bis 10 Wattsek (0,1 bis 0,01 Promille).
Die Uhr spricht sehr empfindlich auf Impulse des R-C-Gliedes an. Die mechanischen Schalter geben keinen einwandfreien Ein-Aus-Kontakt, sondern unkontrollierbare Übergangskontakte. Übergangskontakte und prellende Kontakte bewirken aber eine Folge von Schaltimpulsen hinter dem R-C-Glied. Die Uhr wird dann zwar eingeschaltet, nach einigen 10^{-5} sek folgt dann ein zweiter Impuls, der sie ausschaltet. Die folgenden Impulse finden die Uhr noch nicht wieder startbereit vor, praktisch läuft sie gar nicht an. Dieses Verhalten kann mit einem Oszillographen hinter dem R-C-Glied beobachtet werden.

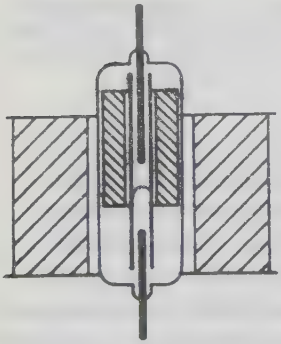


Abb. 17. Elektromagnetisches Relais mit Quecksilber-Edelstahl-Kontakt

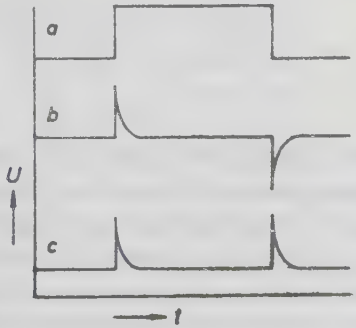


Abb. 18. Spannungs-Zeit-Verlauf a) am Heizwiderstand, b) nach Differentiation durch RC-Glied, c) nach GRAETZ-Gleichrichtung

Als ein wirklich guter Schalter erweist sich ein Quecksilber-Edelstahl-Kontakt. Schalter I im Schaltbild 16 ist ein elktromagnetisches Relais mit Quecksilber-Edelstahl-Kontakt, wie es in Abb. 17 gezeigt ist. Der auf dem Quecksilber schwimmende Weicheisenkern wird durch die Spule angezogen. Das verdrängte Quecksilber schließt die eingeschmolzenen Kontakte kurz. Parallel dazu liegt ein Quecksilber-Kippschalter II für Handbetrieb.

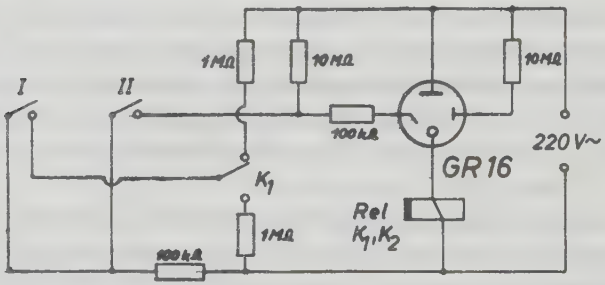


Abb. 19. Selbsthalterelais mit CERBERUS-Kaltkathodenröhre GR 16, Rel: 1,5 kΩ mit Verzögerungswicklung, Kontakte I, II sind Grenzmarkierungen des Kompensationsschreibers

Bei isothermen Messungen von Systemen mit positiven Mischungswärmen wird sofort nach Auslösen des Mischens geheizt. Das Auslösen der Heizung erfolgt dabei selbsttätig durch den Kompensationsschreiber. Links und rechts neben der Null-Linie des Schreibers sind zwei Grenzmarkierungen angebracht. Sobald infolge einer Temperaturerniedrigung die linke Marke überschritten wird, öffnet sich der Kontakt I in der Schaltung Abb. 19, das Selbsthalterelais bedient das Quecksilberrelais und schaltet damit die Heizung ein. Sie wird erst wieder ausgeschaltet, wenn die zweite Grenzmarke oberhalb der Null-Linie überschritten

und der Kontakt II geschlossen wird. Sinkt die Temperatur daraufhin erneut, so wiederholt sich der Vorgang, falls die Grenzmarke unterhalb des Sollwertes nochmals unterschritten wird. Die Quarzuhr addiert dann die Heizzeiten.
Durch enges Zusammenrücken der Grenzmarken und durch geeignete Wahl der Heizspannung kann die Abweichung der Temperatur des Mischgefäßes vom Sollwert während des Mischens auf $\pm$ 0,05 Grad eingeschränkt werden.

2.33 Bestimmung der Molzahlen

2.331 Die Volumina der Mischkammern

Bei Mischungskalorimetern des Typs, wie ihn POOL, STAVELEY und Mitarb. [19,20] für ihre Messungen verwendet haben, empfiehlt es sich, die in die Mischkammern kondensierten Gasmengen volumenometrisch zu bestimmen. Das ist für den Fall, daß die Mischkammern vollständig gefüllt werden und der Füllstand in den Einfüllkapillaren nicht genau bekannt ist, nicht mehr sinnvoll.

Da die Molvolumina der kondensierten Gase bei den Meßtemperaturen gut bekannt sind, ist es einfacher und ausreichend, die Molzahlen der in den Kammern kondensierten Gase aus den Kammervolumina zu errechnen. Die Mischkammern haben einfache geometrische Formen, ihr Innenraum ist mit einer Genauigkeit von $\pm$ 5 μ gearbeitet und ausgemessen. Ihr Volumen V_R bei der Raumtemperatur T_R = 293°K ist hiermit auf etwa $\pm$ 1,3 Promille bekannt. Das Volumen V_T der Mischkammern bei der jeweiligen Meßtemperatur T berechnet sich nach

$$V_T = V_R \left(1 + \int_{T_R}^{T} \alpha(T)\, dT \right) ,$$

wobei das Integral $\int_{T_R}^{T} \alpha(T)dT$ für jede der Meßtemperaturen graphisch aus der Temperaturabhängigkeit des kubischen

Ausdehnungskoeffizienten α von Kupfer [36] bestimmt worden ist. Die numerischen Werte für ${}_{T_R}\int^{T}\alpha(T)dT$ sind in Tab. 4 angegeben.

Tab. 4. Thermische, kubische Ausdehnung von Kupfer zwischen 20°C und den Meßtemperaturen

T [°K]	${}_{T_R}\int^{T}\alpha(T)dT$
77,5	$-3{,}82 \cdot 10^{-3}$
86,0	$-3{,}80 \cdot 10^{-3}$
116,5	$-3{,}59 \cdot 10^{-3}$

Die Tab. 5 enthält die Volumina der Mischkammern bei den Meßtemperaturen, Tab. 6 die Molvolumina der kondensierten Gase bei den Meßtemperaturen und Meßdrucken.

Tab. 5. Volumina der Mischkammern bei den Meßtemperaturen

Mischkammer Nr.	V_T [cm^3]			
	20°C	77,5°K	86,0°K	116,5°K
0	6,391	6,367	6,367	6,368
1	7,243	7,215	7,215	7,217
2	4,860	4,842	4,842	4,843
3	3,359	3,346	3,346	3,347
4	1,220	1,216	1,216	1,216

Kammer Nr. 0 ist die obere Mischkammer, die Kammern Nr. 1 bis 4 sind austauschbare untere Kammern. Durch Vertauschen der Füllungen lassen sich acht Kombinationen der Gemischzusammensetzung vornehmen, vgl. Tabn. 7 bis 9.

Tab. 6. Molvolumina der kondensierten Gase bei den Meßtemperaturen und -drucken

	T [°K]	P [Atm]	$\bar{V}$ [cm^3/Mol]	Literatur
N_2	77,5	1	34,70	DIN [37]
O_2	77,5	1	26,48	LANDOLT-BÖRNSTEIN [38]
O_2	86,0	1	27,40	LANDOLT-BÖRNSTEIN [38]
Ar	86,0	1	28,52	DIN [37]
Ar	116,5	10	33,58	DIN [37]
Kr	116,5	10	34,27	LANDOLT-BÖRNSTEIN [38]

Aus den in den Tabellen 5 und 6 eingetragenen Daten sind in den folgenden Tabellen 7, 8 und 9 für alle drei gemessenen Systeme die Molzahlen der Mischungskomponenten für jede mögliche Kammer- und Füllungskombination berechnet.

Tab. 7. Molzahlen der Mischungskomponenten N_2 - O_2, 77,5°K

Kammer Nr.	V_T [cm^3]	Füllung	n_{N_2}, n_{O_2} [Mol]	$n_{N_2} + n_{O_2}$ [Mol]	x_{N_2}
0	6,367	O_2	0,2404		
		N_2	0,1835		
1	7,215	N_2	0,2079	0,4483	0,4638
		O_2	0,2725	0,4560	0,4024
2	4,842	N_2	0,1395	0,3799	0,3672
		O_2	0,1829	0,3664	0,5008
3	3,346	N_2	0,0964	0,3368	0,2862
		O_2	0,1264	0,3099	0,5921
4	1,216	N_2	0,0350	0,2754	0,1271
		O_2	0,0459	0,2294	0,7999

Tab. 8. Molzahlen der Mischungskomponenten O_2 - Ar, 86,0°K

Kammer Nr.	V_T [cm^3]	Füllung	n_{O_2}, n_{Ar} [Mol]	$n_{O_2} + n_{Ar}$ [Mol]	x_{O_2}
0	6,367	Ar	0,2232		
		O_2	0,2324		
1	7,215	O_2	0,2633	0,4865	0,5412
		Ar	0,2530	0,4854	0,4788
2	4,842	O_2	0,1767	0,3999	0,4419
		Ar	0,1698	0,4022	0,5778
3	3,346	O_2	0,1221	0,3453	0,3536
		Ar	0,1173	0,3497	0,6646
4	1,216	O_2	0,0444	0,2676	0,1659
		Ar	0,0426	0,2750	0,8451

Tab. 9. Molzahlen der Mischungskomponenten Ar - Kr, 116,5°K

Kammer Nr.	V_T [cm^3]	Füllung	n_{Ar}, n_{Kr} [Mol]	$n_{Ar} + n_{Kr}$ [Mol]	x_{Ar}
0	6,368	Kr	0,1858		
		Ar	0,1896		
1	7,217	Ar	0,2149	0,4007	0,5363
		Kr	0,2106	0,4002	0,4738
2	4,843	Ar	0,1442	0,3300	0,4370
		Kr	0,1413	0,3309	0,5730
3	3,347	Ar	0,0997	0,2855	0,3492
		Kr	0,0977	0,2873	0,6599
4	1,216	Ar	0,0362	0,2220	0,1631
		Kr	0,0355	0,2251	0,8423

Die auf diese Weise berechneten Molzahlen sind mit einem wahrscheinlichen relativen Fehler

$$\frac{\Delta n}{n} = \sqrt{\left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \overline{V}^{\bullet}}{\overline{V}^{\bullet}}\right)^2}$$

behaftet. Der relative Fehler der Kammervolumina beträgt schätzungsweise $\frac{\Delta V}{V} = \pm\ 2 \cdot 10^{-3}$, der relative Fehler der Molvolumina $\frac{\Delta \overline{V}^{\bullet}}{\overline{V}^{\bullet}} = \pm\ 5 \cdot 10^{-3}$. Daraus ergibt sich

$$\frac{\Delta n}{n} = \pm\ 5{,}5 \cdot 10^{-3}.$$

Der Fehler in der Bestimmung der Molzahlen wirkt sich auf die Genauigkeit der Molenbrüche folgendermaßen aus:

$$\Delta x_1 = \sqrt{\left[\frac{n_1}{(n_1 + n_2)^2}\Delta n_2\right]^2 + \left[\frac{n_2}{(n_1 + n_2)^2}\Delta n_1\right]^2}$$

Für alle drei Systeme liegt der wahrscheinliche Fehler des Molenbruchs bei

$$\Delta x_1 = \pm\ 0{,}001 \text{ bis } \pm\ 0{,}002\ .$$

Bei der Abschätzung des relativen Fehlers der Kammervolumina wurde vorausgesetzt, daß die Kupferfolie hinreichend straff gespannt ist und sich vor der Messung nicht dehnt. Zur Überprüfung dieser Voraussetzung wurden in Vorversuchen und nach den ersten Messungen Proben der gemischten Gase über die Leitungen L_2, L_4 [vgl. Abb. 11] in evakuierten Kolben P_1 gesammelt und analysiert.

2.332 Konzentrationsbestimmung mit der Gaswaage

Zur Konzentrationsbestimmung diente eine Gaswaage nach LEHRER und KUSS [39] (Herstellerfirma: FUESS, Berlin). Der Gasdruck wird mit einem Kathetometer der Fa. WILD u. Co., Heerbrugg, auf $\pm$ 0,02 mm Hg genau abgelesen. Nach einer

von CLUSIUS und Mitarb. [40] vorgeschlagenen Methode wird die Gaswaage lediglich als Nullinstrument benutzt, wobei die zum Einstellen auf einen Bezugspunkt erforderlichen Schwebedrucke verschiedener Gase ermittelt werden. Die Ausführung der Messung mit dieser Gaswaage beschreibt SEEMEYER [41] eingehend.

Die mittlere Molmasse $\overline{M}$ der Gasprobe wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\overline{M} = M_E \cdot \frac{p_E}{p} \left(1 + \frac{Bp - B_E p_E}{RT} \right) \cdot \frac{T}{T_E} \cdot$$

p_E und p sind die Schwebedrucke des Eichgases und der Probe bei gleicher Auslenkung der Gaswaage, M_E ist die Molmasse des Eichgases und B_E bzw. B der 2. Virialkoeffizient des Eichgases bzw. der Probe.
Aus der mittleren Molmasse $\overline{M}$ der Probe ergibt sich der Molenbruch der Komponente 1

$$x_1 = \frac{\overline{M} - M_2}{M_1 - M_2} ,$$

wobei M_1 und M_2 die Molmassen der reinen Komponenten 1 und 2 sind.
Der Fehler in der Bestimmung der mittleren Molmasse $\overline{M}$ ist im wesentlichen durch die Genauigkeit der Druckmessung gegeben.

$$\frac{\Delta\overline{M}}{\overline{M}} \simeq \sqrt{\left(\frac{\Delta p}{p}\right)^2 + \left(\frac{\Delta p_E}{p_E}\right)^2}$$

Die Bestimmung des Molenbruchs x_1 ist mit einem Fehler

$$\Delta x_1 = \frac{\Delta \overline{M}}{M_1 - M_2}$$

behaftet. Für äquimolare Mischungen beträgt der absolute Fehler bei

Stickstoff-Sauerstoff (O_2 als Eichgas): $\Delta x_1 = \pm 0{,}0005$
Sauerstoff-Argon (O_2 als Eichgas): $\Delta x_1 = \pm 0{,}0004$
Argon-Krypton (Ar als Eichgas): $\Delta x_1 = \pm 0{,}0002$

Die Meßgenauigkeit der Gaswaage liegt für alle drei Systeme innerhalb der Fehlergrenze für die aus den Kammervolumina und den Molvolumina berechneten Molenbrüchen. Die Analysenergebnisse der Proben stimmten innerhalb dieser Fehlergrenzen ausnahmslos mit den in den Tabellen 7 bis 9 angegebenen Werten überein.

2.4 Reinigung und Reinheit der Substanzen

Der für die Messungen verwendete Stickstoff war Reinststickstoff der Fa. KNAPSACK, Griesheim, mit einer garantierten Reinheit von 99,99 Vol.-Prozent. Eine Untersuchung mit dem Massenspektrometer +) ergab als einzige nachweisbare Verunreinigung 0,01 Vol.-Prozent Argon.

Der für die Messungen verwendete Sauerstoff war ein Reinstprodukt der Fa. KNAPSACK, Griesheim, mit einer garantierten Reinheit von 99,90 Vol.-Prozent und Argon als Verunreinigung.
Der für die Kalibrierung des Widerstandthermometers und als Eichgas für die Gaswaage verwendete Sauerstoff wurde durch thermische Zersetzung von Kaliumpermanganat [42,32] in einer Anordnung nach SCHMIDT [3] gewonnen. Nach 15-stündigem Abpumpen von Restgasen des auf 150°C aufgeheizten Kaliumpermanganats wurde die Temperatur langsam bis auf die Zersetzungstemperatur von etwa 200°C gesteigert. Etwa ein Zehntel der freiwerdenden Sauerstoffmenge wurde als Vorfraktion verworfen.

+) "Laufzeit"-Massenspektrometer der Fa. BENDIX, Mod. 14/100

Eine Reinheitskontrolle mit dem Massenspektrometer ergab keine nachweisbaren Verunreinigungen.

Für die Messungen an den Systemen mit Argon wurde Schweiß-Argon der Fa. KNAPSACK, Griesheim, mit einer garantierten Reinheit von 99,95 Vol.-Prozent verwendet. Massenspektroskopisch konnten 0,04 Vol.-Prozent Sauerstoff nachgewiesen werden.
Als Eichgas für die Gaswaage stand eine hinreichende Menge hochgereinigtes Argon zur Verfügung, das SCHMIDT [3] durch Getterung mit einer Magnesium-Barium-Legierung von Stickstoff- und Sauerstoffspuren befreit hat.

Für die Messungen am System Argon-Krypton standen etwa 6 l Reinstkrypton der Fa. Gesellschaft für LINDEs Eismaschinen, Höllriegelskreuth, zur Verfügung. Die Lieferfirma macht folgende Reinheitsangaben:

Krypton:	99,9	Vol.-Prozent
Xenon:	0,1	"
Stickstoff:	0,05	"
Sauerstoff:	0,001	"

Durch Tieftemperaturdestillation in einer Kolonne mit 5 bis 6 theoretischen Böden, wie sie im folgenden Abschnitt beschrieben wird, konnte aus diesem Ausgangsprodukt ein Krypton gewonnen werden, in dem auch massenspektroskopisch keine Verunreinigungen mehr nachzuweisen waren.

2.5 Rückgewinnung von Krypton durch Tieftemperaturdestillation

Es ist unumgänglich, die Argon-Krypton-Mischungen wieder zu trennen, um das Krypton rein wiederzugewinnen. Eine Rückgewinnung war schon deshalb während der Messungen notwendig, da für jede Messung mehrere Kubikzentimeter flüssiges bzw. mehrere Liter gasförmiges Krypton nötig waren.

Eine Tieftemperaturdestillationskolonne für kleine Mengen nach SCHMIDT [3] mit einer WIDMER-Stahldrahtwendel im Ringspalt der Kolonne zeigt die Abb. 20. Zur Kühlung des Kolonnenkopfes wird als Kühlmittel flüssiger Stickstoff in die Bohrung des massiven Aluminiumblocks gespritzt, bis dieser die gewünschte Betriebstemperatur erreicht hat. Sie soll etwa 10 Grad unter der Kondensationstemperatur des Kopfproduktes liegen. Für einen guten Wärmeübergang vom Block zum Glasteil der Kolonne ist der Zwischenraum mit feinem Kupferpulver ausgefüllt. An dieser Stelle wird die Blocktemperatur mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement, das in einem Glasfinger in den Dampfraum dicht unterhalb des Blocks ragt, gemessen.

Da die Wärmekapazität des Blocks groß und die Heizleistung in der Blase relativ klein ist, ist eine automatische Nachfüllvorrichtung für flüssigen Stickstoff zur Regelung der Blocktemperatur nicht erforderlich.

Zum Kondensieren des zu trennenden Gasgemisches in die Kolonne wird das DEWAR-Gefäß et-

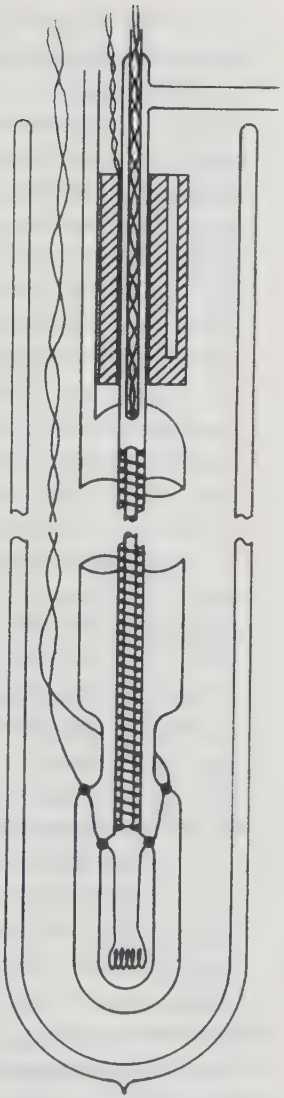


Abb. 20. Tieftemperaturdestillationskolonne für kleine Mengen nach SCHMIDT [3]

wa zur Hälfte mit flüssigem Stickstoff gefüllt und gleichzeitig der Aluminiumblock auf die gewünschte Betriebstemperatur gebracht. Sobald das Gasgemisch an den Wandungen der Kolonne zu kondensieren beginnt, wird der Vakuummantel evakuiert. Das Gemisch kondensiert jetzt nur noch am Kolonnenkopf und läuft durch die Kolonne in die Blase. Die Blase wird maximal zu drei Vierteln (15 cm^3) gefüllt. Die Trennleistung einer Kolonne wie der hier angegebenen ist gegen eine Überbelastung sehr anfällig; ein Durchsatz von 0,2 cm^3 Flüssigkeit / min sollte nicht überschritten werden. Die Regelung des Rückflußverhältnisses während der Destillation erfolgt wie bei CLUSIUS [43] durch die Geschwindigkeit der Gasabnahme am Kolonnenkopf bei konstanter Heizleistung. Hierzu schließt sich an die Kolonne eine Ausfriertasche mit Doppelhahnanordnung [vgl. Abb. 11] an, die ein langsames Abziehen der Proben gestattet. Die Proben können in Glaskolben gesammelt und mit der Gaswaage analysiert werden, das Reinstprodukt wird in Vorratsflschen F_3, F_4 kondensiert.

Die Destillation von Argon- Krypton-Mischungen erfolgte bei einem Durchsatz von 0,1 cm^3 Flüssigkeit / min und einem Rückflußverhältnis $\simeq 5$. Nach Messungen des Verdampfungsgleichgewichts des Systems Argon-Krypton von SCHMIDT [3] bei 88°K im zugänglichen Konzentrationsbereich von etwa x' = 0,65 bis 1 liegt der Trennfaktor α zwischen 26,0 (x^{Ar}_{Ar} = 0,65) und 15,9 (x'_{Ar} = 0,89). Praktisch destilliert zuerst das gesamte Argon und nach einem Übergang das Krypton mit hoher Reinheit ab. Der ideale Trennfaktor des Systems Argon-Krypton bei der Siedetemperatur von Krypton T = 120°K ist α_{id} = 12. Bei 5 theoretischen Trennstufen hat die Kolonne dann einen Gesamttrenneffekt von $12^5 = 2 \cdot 10^6$.

Die Reinigung des Kryptons von Xenon durch Tieftemperaturdestillation erfolgte bei einem Durchsatz von 0,1 cm^3 Flüssigkeit / min und einem Rückflußverhältnis $\simeq 5$. Der

Ideale Trennfaktor des Systems Krypton-Xenon bei der Siedetemperatur des Kryptons T = 120°K beträgt nach Abschätzungen von SCHMIDT [3] $\alpha_{id} \approx 10$. Praktisch bleibt während der Destillation das gesamte Xenon in der Blase der Kolonne zurück. Zu Beginn der Destillation des Ausgangsproduktes mit einem Xenongehalt von $x'_{Xe} \approx 1 \cdot 10^{-3}$ errechnet sich bei einem Gesamttrenneffekt der Kolonne von etwa 10^5 der Xenongehalt des Kopfproduktes zu $x''_{Xe} \approx 10^{-8}$. Es wurden jeweils 90 Prozent des Blaseninhalts abdestilliert, wobei sich das Xenon in der Blase auf etwa $x'_{Xe} \approx 10^{-2}$ anreicherte. Die Rechnung ergibt dann für das Kopfprodukt am Ende der Destillation einen Xenongehalt von $x''_{Xe} \approx 10^{-7}$.

3 Meßergebnisse

3.1 Auswertung der Meßdaten und Fehlerbetrachtung

In den Tabellen 10 bis 12 sind die Meßdaten und die Meßergebnisse für die Systeme Stickstoff-Sauerstoff bei 77,5°K und 1 Atm (Tab. 10), Sauerstoff-Argon bei 86,0°K und 1 Atm (Tab. 11) und Argon-Krypton bei 116,5°K und 10 Atm (Tab. 12) zusammengestellt.

Aus dem Heizwiderstand R_M, der Heizspannung U_M und der Heizzeit t_M errechnet sich die während des Mischens an das Mischgefäß abgegebene elektrische Heizenergie

$$E_M = \frac{U_M^2}{R_M} \cdot t_M \cdot$$

Der aus der Vor- und Nachperiode der Temperatur-Zeit-Kurve graphisch ermittelte Ausschlag A_M des Kompensationsschreibers wird mit einem Ausschlag A_E der gleichen Größenordnung verglichen, der sich während einer Eichung mit der elektrischen Heizenergie

$$E_E = \frac{U_E^2}{R_E} \cdot t_E$$

auftritt. Die Mischungswärme ergibt sich aus der Differenz

$$E_M - E_D = E$$

mit

$$E_D = E_E \cdot \frac{A_M}{A_E} .$$

Es ist also

$$E = \frac{U_M^2}{R_M} \cdot t_M - \frac{U_E^2}{R_E} \cdot t_E \cdot \frac{A_M}{A_E} .$$

Für die Fehlerrechnung kann zur Vereinfachung $U_M \simeq U_E \simeq U$, $A_M/A_E \simeq 1$ angenommen werden, außerdem ist $R_M = R_E = R$. Dann ist

$$E \simeq \frac{U^2}{R} (t_M - t_E)$$

und der wahrscheinliche relative Fehler von E

$$\frac{\Delta E}{E} = \sqrt{2\left(\frac{\Delta U}{U}\right)^2 + \left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(t_M - t_E)}{t_M - t_E}\right)^2}$$

Die Einzelfehler in der Bestimmung der Heizspannung, des Heizwiderstandes und der Heizzeit sind bereits diskutiert worden [vgl. 2.321 bis 2.323], sie ergeben

$$\frac{\Delta E}{E} \simeq 0{,}5 \cdot 10^{-3} .$$

Der wahrscheinliche relative Fehler der molaren Mischungswärmen

$$\overline{E} = \frac{E}{n_1 + n_2}$$

ist

$$\frac{\Delta \overline{E}}{\overline{E}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2 + \left(\frac{\Delta n_1}{n_1 + n_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta n_2}{n_1 + n_2}\right)^2}$$

und beträgt für $x = 0{,}5$ ($n_1 = n_2 \simeq 0{,}25$, $n \simeq 1{,}5 \cdot 10^{-3}$)

Tab. 10. Meßdaten und Meßergebnisse für das System Stickstoff-Sauerstoff bei 77,5°K und 1 Atm

Nr.	n_1 [Mol]	n_2 [Mol]	$n_1 + n_2$ [Mol]	x_1	U_M [Volt]	t_M [sek]	E_M [Wattsek]	A_M [mm]	U_E [Volt]	t_E [sek]	E_E [Wattsek]	A_E [mm]	E_D [Ws]	E [Ws]	$\bar{E}$ [Ws/Mol]	$\Delta\bar{H}$ [cal/Mol]
1	0,035	0,240	0,275	0,127	9,0032	14,539	7,823	21,8	9,0035	1,4815	0,7972	27,7	0,627	7,196	26,17	6,25
2					8,9999	13,999	7,527	17,5	9,0017	1,5173	0,8161	29,0	0,492	7,035	25,58	6,11
3	0,097	0,240	0,337	0,286	11,997	24,441	15,586	33,9	11,999	2,4223	1,545	38,1	1,375	14,21	42,17	10,07
4					11,985	23,671	15,065	26,1	11,988	2,1006	1,338	33,3	1,048	14,02	41,60	9,94
5					12,009	15,392	14,735	13,7	12,015	1,0006	0,9588	23,8	0,552	14,18	42,08	10,05
6	0,140	0,240	0,380	0,367	12,033	18,511	17,791	15,0	12,019	1,4216	1,363	27,9	0,733	17,06	44,89	10,72
7					12,001	19,562	18,701	28,8	11,994	2,0874	1,993	40,4	1,421	17,28	45,47	10,86
8	0,183	0,273	0,456	0,402	15,141	14,451	21,991	16,9	15,120	0,78913	1,197	28,0	0,723	21,27	46,64	11,14
9					15,036	14,103	21,164	11,7	15,048	0,33628	0,5055	12,3	0,481	20,68	45,36	10,83
10					14,992	14,678	21,898	19,9	15,021	0,64031	0,9590	22,8	0,837	21,06	46,19	11,03
11					14,981	14,561	21,692	23,2	14,996	1,0105	1,508	36,2	0,967	20,73	45,45	10,86
12	0,208	0,240	0,448	0,464	15,077	14,089	21,259	20,3	15,103	0,96674	1,464	35,7	0,832	20,43	45,60	10,89
13					14,960	14,406	21,401	17,2	14,962	0,65839	0,9783	23,6	0,713	20,69	46,18	11,03
14	0,183	0,183	0,366	0,501	11,832	18,986	17,643	23,8	11,832	1,9172	1,782	37,9	1,119	16,52	45,15	10,78
15					11,975	18,818	17,912	24,3	11,983	1,9766	1,884	39,2	1,168	16,74	45,75	10,93
16					12,049	18,349	17,683	23,5	12,051	1,6844	1,624	34,3	1,112	16,57	45,27	10,81
17	0,184	0,126	0,310	0,592	12,002	21,923	13,992	18,2	12,011	1,8209	1,164	30,5	0,695	13,30	42,91	10,25
18					11,991	22,156	14,114	25,7	12,005	1,9848	1,267	33,6	0,969	13,15	42,40	10,13
19	0,183	0,046	0,229	0,800	9,1460	12,161	6,752	9,3	9,1442	0,66064	0,3667	14,1	0,242	6,510	28,43	6,79
20					9,0373	12,787	6,932	11,6	9,0406	0,84503	0,4585	17,3	0,307	6,625	28,93	6,91

Nr. 1, 2, 5–16, 19, 20: $R_M = R_E = 150{,}65\,\Omega$

Nr. 3, 4, 17, 18: $R_M = R_E = 225{,}70\,\Omega$

Tab. 11. Meßdaten und Meßergebnisse für das System Sauerstoff-Argon bei 86,0°K und 1 Atm

Nr.	n_1 [Mol]	n_2 [Mol]	n_1+n_2 [Mol]	x_1	U_M [Volt]	t_M [sek]	E_M [Wattsek]	A_M [mm]	U_E [Volt]	t_E [sek]	E_E [Wattsek]	A_E [mm]	E_D [Ws]	E [Ws]	$\bar{E}$ [Ws/Mol]	$\Delta\bar{H}$ [cal/Mol]
1	0,044	0,223	0,267	0,166	8,9818	14,366	7,693	19,3	8,9686	1,1165	0,5961	20,7	0,556	7,137	26,67	6,37
2					8,9772	14,465	7,738	15,1	8,9773	0,90668	0,4850	16,5	0,444	7,294	27,26	6,51
3					8,9799	14,942	7,998	23,1	8,9787	2,0795	1,113	37,7	0,682	7,316	27,34	6,53
4	0,122	0,223	0,345	0,354	13,877	13,832	17,681	30,7	13,880	1,1430	1,462	26,4	1,699	15,98	46,28	11,05
5					13,908	13,194	16,941	12,2	13,912	1,4529	1,867	33,3	0,684	16,26	47,08	11,24
6					13,890	13,843	17,728	25,5	13,879	0,81484	1,042	19,1	1,391	16,34	47,31	11,30
7					13,873	13,445	17,176	17,9	13,885	0,90401	1,157	21,5	0,963	16,21	46,95	11,21
8	0,177	0,223	0,400	0,442	15,008	15,174	22,687	22,5	14,999	0,84731	1,265	14,9	1,910	20,78	51,95	12,41
9					14,979	14,618	21,771	13,2	14,983	0,94705	1,411	23,0	0,810	20,96	52,41	12,52
10					14,943	14,854	22,016	17,7	14,938	0,91188	1,351	22,1	1,082	20,93	52,34	12,50
11	0,232	0,253	0,485	0,479	8,0641	64,205	27,715	27,2	8,1113	5,7983	2,532	34,0	2,026	25,69	52,93	12,64
12					11,973	28,060	26,701	9,3	11,973	0,75243	0,716	13,4	0,497	26,20	53,98	12,89
13					11,892	29,217	27,427	17,7	11,893	2,0788	1,952	25,9	1,334	26,09	53,75	12,84
14					11,901	29,291	27,538	21,4	11,901	1,9147	1,800	23,9	1,612	25,93	53,42	12,76
15	0,263	0,223	0,486	0,541	11,915	30,966	29,181	35,2	11,917	2,2216	2,094	27,5	2,680	26,50	54,47	13,01
16					11,909	28,023	26,381	2,3	11,912	0,95041	0,8952	11,7	0,176	26,21	53,86	12,87
17					11,899	30,271	28,449	23,2	11,905	1,6037	1,509	19,6	1,786	26,66	54,81	13,09
18					11,983	28,541	27,204	14,8	11,972	1,8879	1,796	23,8	1,117	26,09	53,62	12,81
19					11,978	28,517	27,158	9,9	11,981	1,2164	1,159	15,2	0,755	26,40	54,27	12,96
20	0,232	0,170	0,402	0,578	11,991	24,303	23,195	27,6	11,983	2,2084	2,105	34,2	1,698	21,50	53,46	12,77
21					11,985	23,779	22,672	18,4	11,987	1,2023	1,146	18,7	1,128	21,54	53,57	12,79
22					11,856	24,854	23,190	23,7	11,851	1,1227	1,047	16,9	1,468	21,72	54,01	12,90
23	0,232	0,117	0,349	0,665	10,007	27,671	18,393	21,0	10,012	3,0609	2,037	35,5	1,205	17,19	49,15	11,74
24					9,991	28,428	18,836	25,7	9,993	2,3968	1,589	27,4	1,490	17,35	49,60	11,85
25					9,989	27,702	18,348	19,1	9,990	2,4342	1,613	28,1	1,096	17,25	49,33	11,78
26					10,011	28,304	18,829	23,9	10,006	1,7781	1,182	20,3	1,391	17,44	49,86	11,91
27	0,232	0,043	0,275	0,845	8,9731	14,102	7,537	5,75	8,9291	1,0113	0,5352	18,3	0,168	7,369	26,80	6,40
28					9,0277	14,106	7,631	3,8	9,0279	1,0755	0,5818	19,5	0,113	7,518	27,34	6,53
29					9,0268	15,035	8,132	15,6	9,0268	1,5276	0,8262	27,1	0,475	7,657	27,84	6,65
30					9,0205	15,168	8,193	14,8	9,0204	1,3514	0,7299	23,7	0,456	7,737	28,13	6,72

$R_1 = R_2 = 150,65\ \Omega$

Tab. 12. Meßdaten und Meßergebnisse für das System Argon-Krypton bei 116,5°K und 10 Atm

Nr.	n_1 [Mol]	n_2 [Mol]	$n_1 + n_2$ [Mol]	x_1	U_M [Volt]	t_M [sek]	E_M [Wattsek]	A_M [mm]	U_E [Volt]	t_E [sek]	E_E [Wattsek]	A_E [mm]	E_D [Ws]	E [Ws]	$\bar{E}$ [Ws/Mol]	$\Delta\bar{H}$ [cal/Mol]
1	0,036	0,186	0,222	0,163	14,932	6,702	13,671	27,2	14,935	0,44180	0,9016	34,4	0,713	12,96	58,38	13,95
2	0,100	0,186	0,286	0,349	14,981	13,444	27,605	9,9	14,983	0,36232	0,7442	13,8	0,534	27,07	94,82	22,66
3	0,144	0,186	0,330	0,437	15,008	17,057	35,150	18,6	15,002	0,84813	1,7464	25,7	1,264	33,89	102,69	24,54
4	0,190	0,210	0,400	0,474	14,917	21,179	43,117	20,9	14,921	0,92889	1,8921	22,9	1,727	41,39	103,44	24,72
	0,215	0,186	0,401	0,536	14,950	20,417	41,750	15,3	14,955	0,78618	1,6087	19,8	1,243	40,51	101,10	24,16
	0,190	0,141	0,331	0,573	14,973	16,892	34,648	26,1	14,971	1,1061	2,2682	34,5	1,716	32,93	99,51	23,78
	0,190	0,097	0,287	0,660	14,975	13,235	27,154	23,0	14,966	0,74726	1,5313	29,4	0,198	25,96	90,35	21,59
	0,190	0,035	0,225	0,842	15,011	5,781	11,918	16,4	15,007	0,25134	0,5179	22,3	0,381	11,54	51,26	12,25

Ω

$$\frac{\Delta\bar{E}}{\bar{E}} = \pm 5 \cdot 10^{-3}$$

Die Streuung der Meßwerte um x = 0,5 liegt bei allen drei Systemen im Bereich von ± 1 Prozent.

Da die Bestimmung der Mischungswärmen auf eine elektrische Energiemessung zurückzuführen ist, sind die Meßergebnisse in den Tabellen 10 bis 12 in der Dimension [abs. Joule/Mol] angegeben.

3.2 Darstellung der Ergebnisse

Die Ergebnisse wurden approximiert durch einen Ausdruck

$$\Delta\overline{H} = A\,(1 - \xi^2) \sum a_k \xi^k ,$$

wobei $\xi = 2\,x_1 - 1$ eine symmetrische Variable $(-1 \leq \xi \leq +1)$ ist. Mit n = 2 bzw. 3 wurde eine ausreichende Genauigkeit erreicht.

Im folgenden sind die Koeffizienten a_k und die Konstante A für alle drei gemessenen Systeme angegeben. Die Tabellen 13 bis 15 geben einen Vergleich zwischen den jeweils gemittelten Meßwerten $\Delta\overline{H}_{gem.}$ und dem Approximationswert $\Delta\overline{H}_{appr.}$, die Abweichung

$$\varepsilon_k = \frac{\Delta\overline{H}_{appr.}}{\Delta\overline{H}_{gem.}}$$

liegt in jedem Fall innerhalb der Meßgenauigkeit. In den Abbildungen 21, 22 und 23 sind zu den eigenen Meßpunkten die Approximationskurven eingezeichnet.

System Stickstoff-Sauerstoff bei 77,5°K und 1 Atm:

Die Approximation der $\Delta\overline{H}$-Kurve des Systems Stickstoff-Sauerstoff nach den in der Tabelle 10 angegebenen Meßergebnissen für 77,5°K und 1 Atm ergibt

$$\Delta\overline{H} = 11{,}25(1-\xi^2)\,[0{,}9640 - 0{,}1947\,\xi + 0{,}2614\,\xi^2 + 0{,}0927\,\xi^3].$$

Das Maximum der $\Delta\bar{H}$-Kurve liegt an der Stelle

$$\Delta\bar{H}_{max} = 10{,}99 \text{ cal/Mol},$$

$$x_{1,max} = 0{,}436 .$$

Die Tab. 13 zeigt die Güte der Approximation.

Tab. 13. Approximation der Meßergebnisse aus Tab. 10

x_1	$\Delta\bar{H}_{gem.}$ [cal/Mol]	$\Delta\bar{H}_{appr.}$ [cal/Mol]	ε_3	x_1	$\Delta\bar{H}_{gem.}$ [cal/Mol]	$\Delta\bar{H}_{appr.}$ [cal/Mol]	ε_3
0,127	6,18	6,20	1,003	0,464	10,96	10,96	1,000
0,286	10,02	10,04	1,002	0,501	10,84	10,84	1,000
0,367	10,79	10,81	1,002	0,592	10,19	10,19	1,000
0,402	10,94	10,95	1,001	0,800	6,85	6,83	0,997

System Sauerstoff-Argon bei 86,0°K und 1 Atm:

Für die in der Tab. 11 angegebenen Meßpunkte der $\Delta\bar{H}$-Kurve des Systems Sauerstoff-Argon bei 86,0°K und 1 Atm ergibt die Approximation die Darstellung

$$\Delta\bar{H} = 13\,(1-\xi^2)\,[0{,}9916 + 0{,}1491\xi - 0{,}1209\xi^2 - 0{,}2093\xi^3].$$

Die $\Delta\bar{H}$-Kurve hat ihr Maximum an der Stelle

$$\Delta\bar{H}_{max} = 12{,}95 \text{ cal/Mol},$$

$$x_{1,max} = 0{,}533 .$$

Die Güte der Approximation zeigt die Tab. 14.

Tab. 14. Approximation der Meßergebnisse aus Tab. 11

x_1	$\Delta\bar{H}_{gem.}$ [cal/Mol]	$\Delta\bar{H}_{appr.}$ [cal/Mol]	ε_3	x_1	$\Delta\bar{H}_{gem.}$ [cal/Mol]	$\Delta\bar{H}_{appr.}$ [cal/Mol]	ε_3
0,166	6,47	6,48	1,002	0,541	12,95	12,89	0,995
0,354	11,20	11,19	0,999	0,578	12,82	12,77	0,996
0,442	12,48	12,44	0,997	0,665	11,82	11,81	0,999
0,479	12,78	12,73	0,996	0,845	6,58	6,59	1,002

System Argon-Krypton bei 116,5°K und 10 Atm:

Für das Edelgassystem Argon-Krypton ergibt die Approximation der $\Delta\bar{H}$-Kurve für 116,5°K und 10 Atm nach den Meßwerten der Tab. 12 die Darstellung

$$\Delta\bar{H} = 24{,}4\ (1 - \xi^2)\ [1{,}0037 - 0{,}0751\xi]\ .$$

Das Maximum der $\Delta\bar{H}$-Kurve liegt bei

$$\Delta\bar{H}_{max} = 24{,}5 \text{ cal/Mol},$$

$$x_{1,max} = 0{,}481$$

Die Güte der Approximation zeigt die Tab. 15.

Tab. 15. Approximation der Meßergebnisse aus Tab. 12

x_1	$\Delta\bar{H}_{gem.}$ [cal/Mol]	$\Delta\bar{H}_{appr.}$ [cal/Mol]	ε_1	x_1	$\Delta\bar{H}_{gem.}$ [cal/Mol]	$\Delta\bar{H}_{appr.}$ [cal/Mol]	ε_1
0,163	13,95	14,05	1,007	0,536	24,16	24,23	1,003
0,349	22,66	22,77	1,005	0,573	23,78	23,71	0,997
0,437	24,54	24,33	0,991	0,660	21,59	21,46	0,994
0,474	24,72	24,52	0,992	0,842	12,25	12,35	1,008

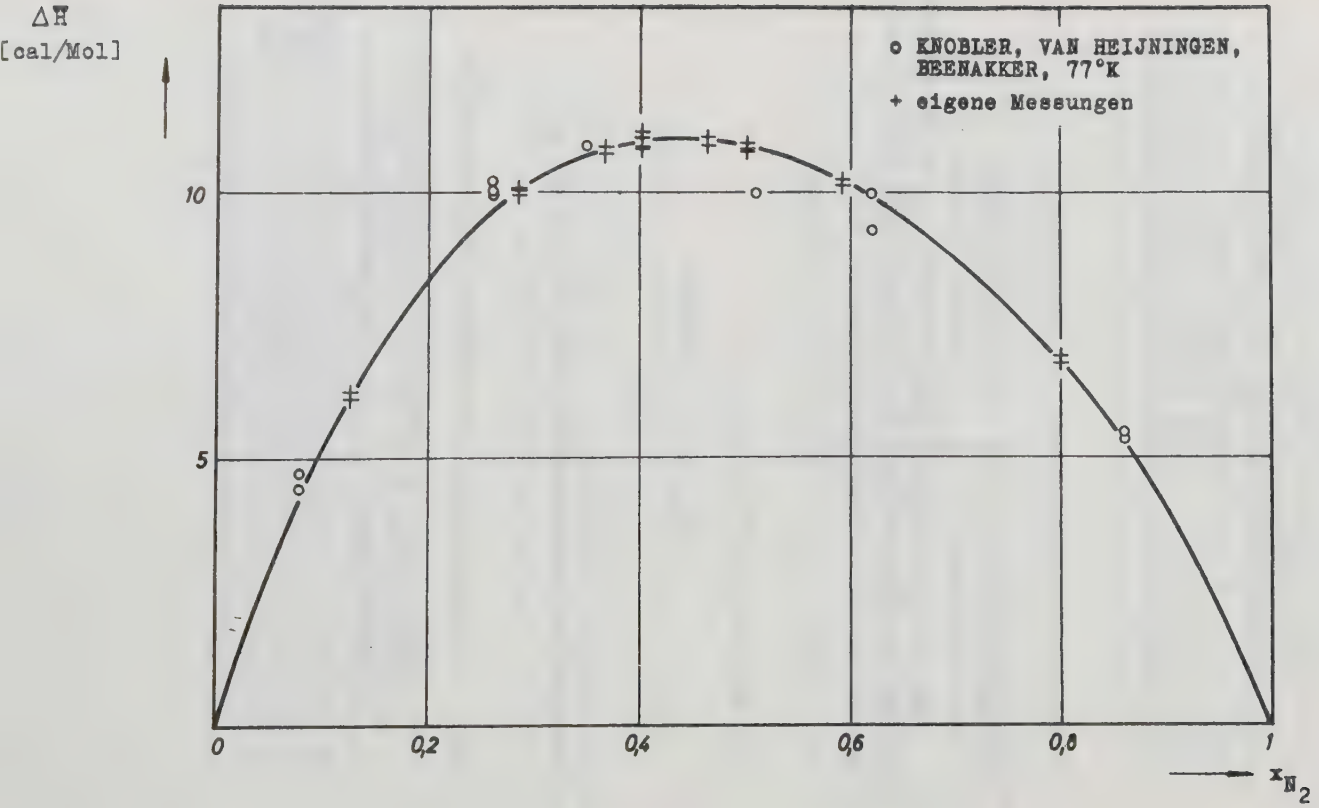


Abb. 21. Mischungsenthalpie des Systems N_2 - O_2 bei 77,5°K und 1 Atm

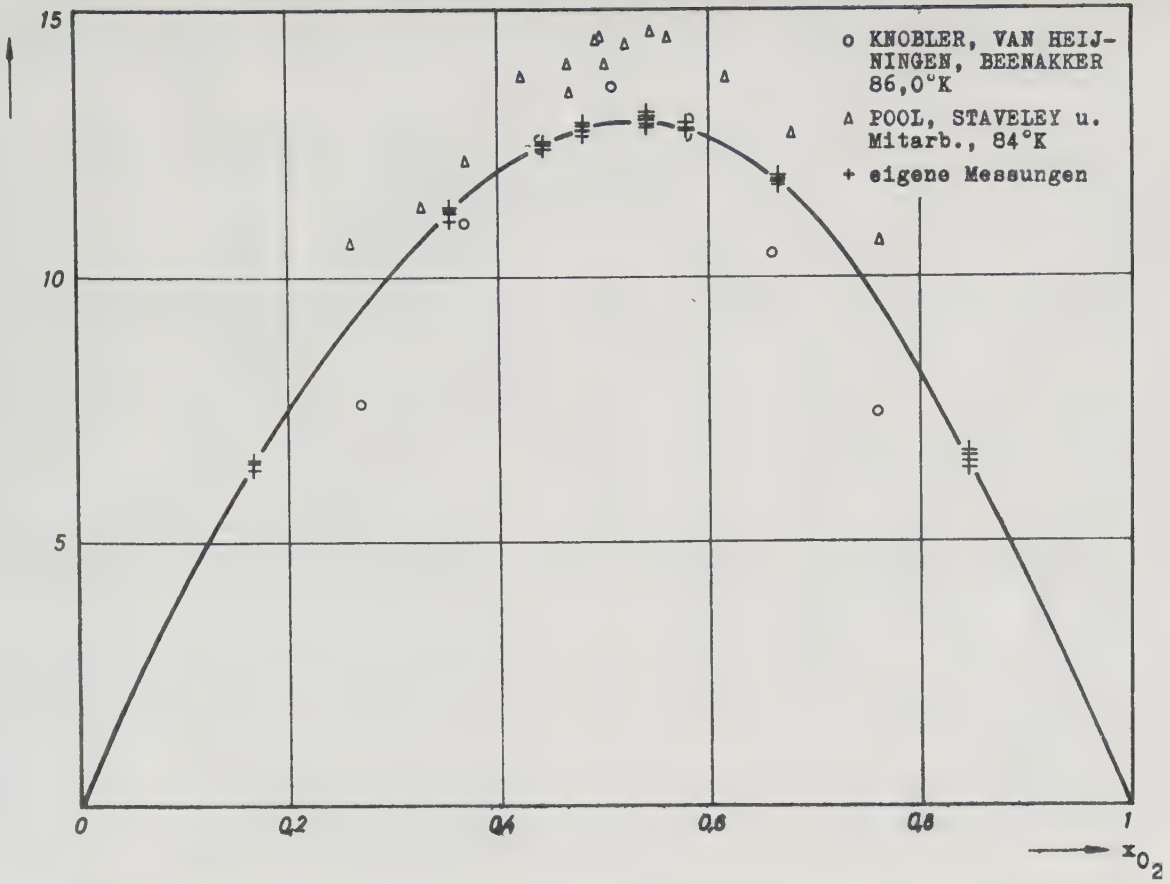


Abb. 22. Mischungsenthalpie des Systems O_2 - Ar bei 86,0°K und 1 Atm

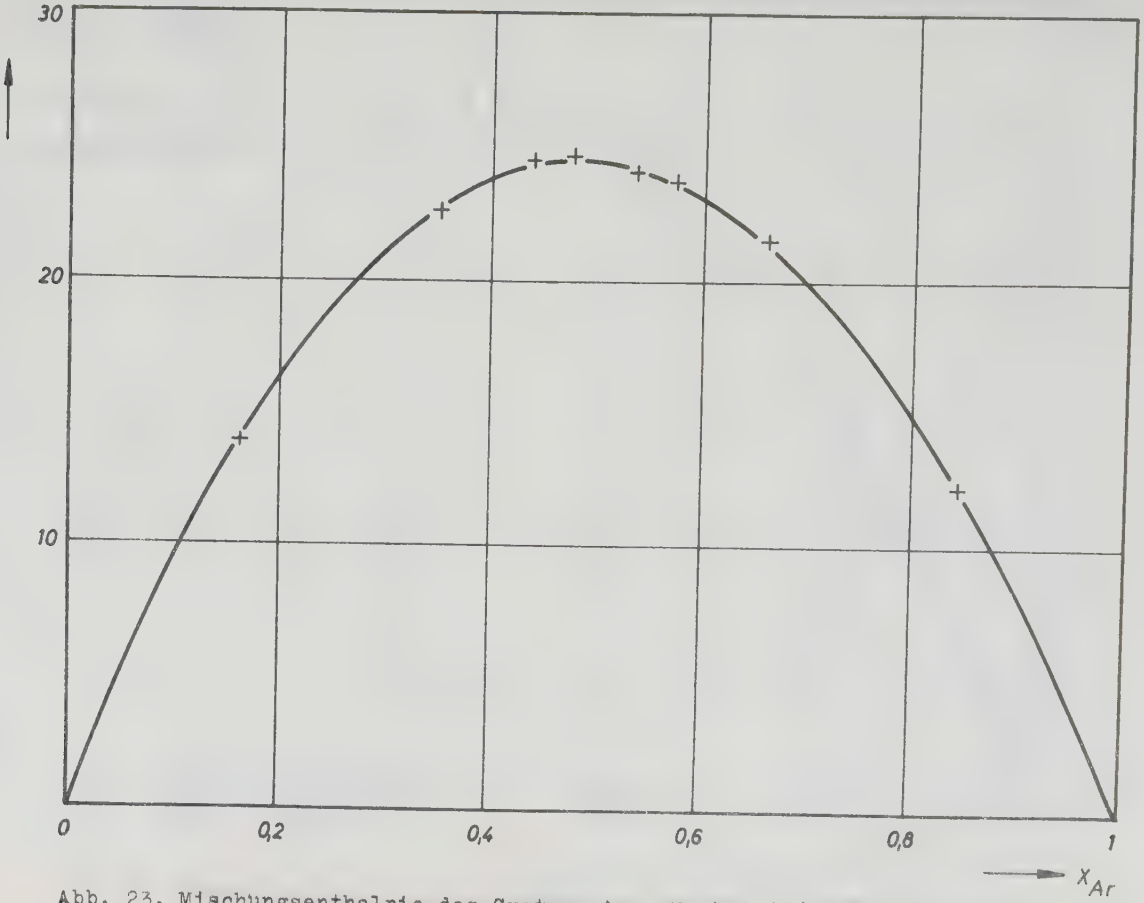


Abb. 23. Mischungsenthalpie des Systems Ar - Kr bei 116,5°K und 10 Atm

3.3 Thermodynamische Zusatzgrößen $\Delta\overline{H}$, $\Delta\overline{G}^E$ und $\Delta\overline{S}^E$

Die Zusatzentropie $\Delta\overline{S}^E(P,T,x_1)$ der Mischung ergibt sich thermodynamisch aus der zusätzlichen GIBBS-Energie $\Delta\overline{G}^E(P,T,x_1)$ und der Mischungsenthalpie $\Delta\overline{H}(P,T,x_1)$ nach

$$\Delta\overline{S}^E = \frac{1}{T}\left(\Delta\overline{H} - \Delta\overline{G}^E\right) .$$

Sind $\Delta\overline{H}$ und $\Delta\overline{G}^E$ in analytischen Darstellungen der Art

$$\Delta\overline{H} = A\,(1-\xi^2)\cdot\sum a_k\xi^k$$

$$\Delta\overline{G}^E = B\,(1-\xi^2)\cdot\sum b_k\xi^k$$

gegeben, so ist

$$\Delta\overline{S}^E = \frac{A}{T}\,(1-\xi^2)\cdot\sum c_k\xi^k$$

mit

$$c_k = a_k - \frac{B}{A}\,b_k .$$

Isotherme Messungen des Verdampfungsgleichgewichts zur Bestimmung der zusätzlichen GIBBS-Energie werden gewöhnlich unter dem Gleichgewichtsdampfdruck des Systems ausgeführt. Die bei der Auswertung der Messungen vorzunehmende Realgaskorrektur (s. HAASE [47]) enthält ein Glied, das die nicht isobar gemessenen $\Delta\overline{G}^E$-Werte auf einen Standarddruck, etwa P_Θ = 1 Atm, umrechnet. Dieses Glied ist jedoch im allgemeinen so klein, daß es innerhalb der Meßgenauigkeit vernachlässigt werden kann.

3.31 System Stickstoff-Sauerstoff bei 77,5°K und 1 Atm

Die Mischungsenthalpie des Systems Stickstoff-Sauerstoff ist bereits von KNOBLER, VAN HEIJNINGEN und BEENAKKER [22] bei 77°K mit einem Kalorimeter des Typs nach JEENER [21] gemessen worden. Die eigenen Messungen an diesem System

können daher zur Kontrolle des im experimentellen Teil dieser Arbeit beschriebenen Kalorimeters und seiner Meßeinrichtung herangezogen werden.
Die Meßwerte von KNOBLER und Mitarb. [22] sind in der Abb. 21 eingetragen. Die Temperaturabhängigkeit der Mischungsenthalpien ist so gering, daß die Messungen bei 77,5°K mit denen von KNOBLER und Mitarb. [22] bei 77°K vergleichbar sind. Es zeigt sich, daß die hier vorliegenden Messungen innerhalb der Fehlerbreite der Meßwerte von KNOBLER und Mitarb. [22] liegen.

Für das System Stickstoff-Sauerstoff liegen Messungen des Verdampfungsgleichgewichts im Temperaturbereich um 77,5°K von DODGE und DUNBAR [48], ARMSTRONG, GOLDSTEIN und ROBERTS [49], SCHMIDT [3,4], WILHELM und SCHNEIDER [50] und SEEMEYER [41,51] vor. Die Messungen von DODGE und DUNBAR [48] sind thermodynamisch sehr inkonsistent. WILHELM und SCHNEIDER [50] haben nur den Totaldruck und die Konzentration der flüssigen Phase bestimmt. Einen Vergleich mit den Messungen von ARMSTRONG und Mitarb. [49] nimmt SEEMEYER [41] vor.
Neuere, präzise Messungen des Verdampfungsgleichgewichts am System Stickstoff-Sauerstoff bei 77,5°K von SEEMEYER [41,51], zum Teil mit einer verbesserten Analysenmethode zur Konzentrationsbestimmung in der gasförmigen und flüssigen Phase ausgeführt [51], ergeben

$$\Delta\overline{G}^E = 9{,}74\ (1 - \xi^2)\ [0{,}99577 + 0{,}01732\,\xi + 0{,}4186\,\xi^2]$$

mit einer mittleren Abweichung von $\Delta(\Delta\overline{G}^E) = \pm\ 0{,}14$ cal/Mol.

Für die Zusatzentropie der Mischung ergibt sich dann

$$\Delta\overline{S}^E = \frac{11{,}25}{77{,}5}\ (1 - \xi^2)\ [0{,}1019 - 0{,}2097\,\xi - 0{,}1010\,\xi^2 - 0{,}0927\,\xi^3]$$

Die Zusatzentropie $\Delta\overline{S}^E$ hat eine Nullstelle bei $x_1 = 0{,}707$ und ist im Konzentrationsbereich $0{,}707 > x_1 > 1$ negativ.
KNOBLER und Mitarb. [22] kombinieren ihre $\Delta\overline{H}$-Kurve mit den $\Delta\overline{G}^E$-Werten von ARMSTRONG und Mitarb. [49]. Aus dieser Kom-

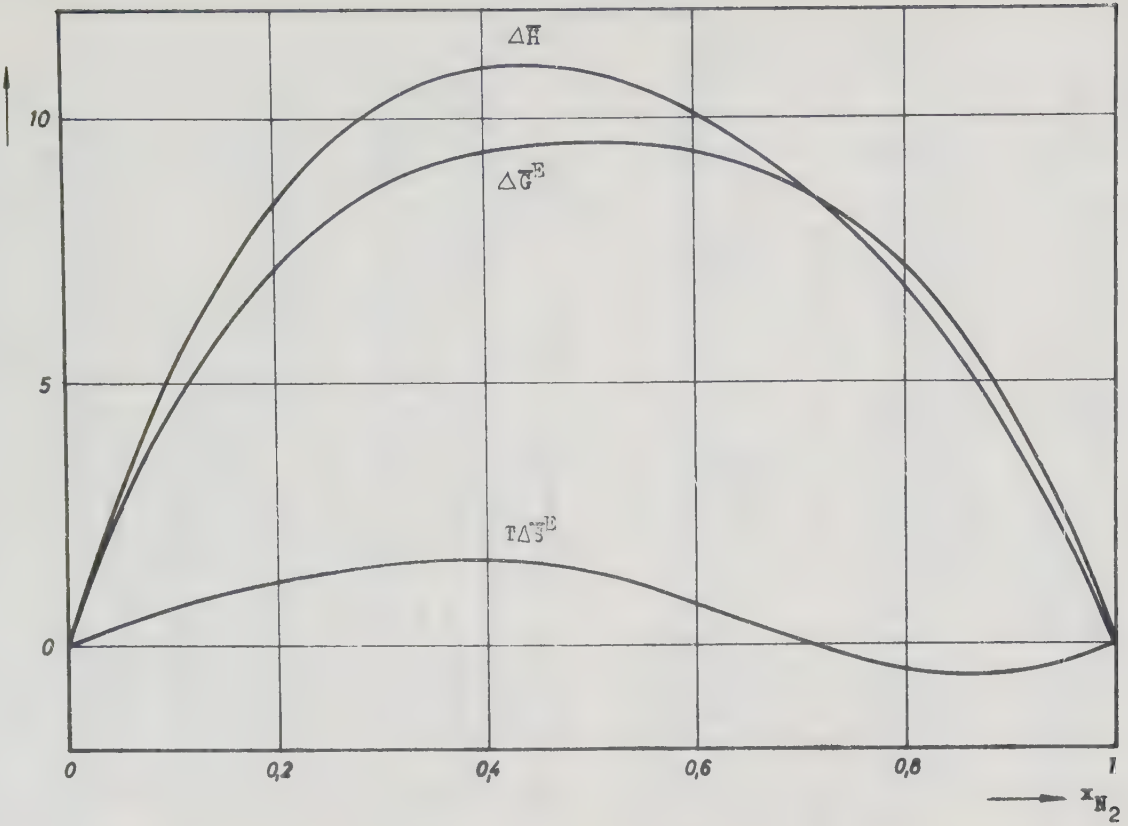


Abb. 24. Thermodynamische Zusatzgrößen des Systems N_2 - O_2 bei 77,5°K und 1 Atm

bination ergibt sich für den Verlauf von $\Delta\overline{S}^E$ kein klares Bild.
In der Abb. 24 sind die Approximationskurven für die Mischungsenthalpie $\Delta\overline{H}$, die zusätzliche GIBBS-Energie $\Delta\overline{G}^E$ und die Zusatzentropie $\Delta\overline{S}^E$ (als $T\Delta\overline{S}^E$) eingetragen.

Das System Stickstoff-Sauerstoff erfüllt durchaus nicht, wie ARMSTRONG und Mitarb. [49] zunächst vermutet hatten, die Bedingungen für eine reguläre Mischung, vgl. HAASE [47] sowie HILDEBRAND und SCOTT [52]:

$$\Delta\overline{G}^E = \Delta\overline{H} = \text{const} \cdot (1 - \xi^2), \quad \Delta\overline{S}^E = 0, \quad \Delta\overline{V}^E = 0.$$

KNAAP, KNOESTER und BEENAKKER [53] haben die Mischungsvolumina des Systems bei 77°K, POOL und Mitarb. [20] bei 83,8°K gemessen und festgestellt, daß im ganzen Konzentrationsbereich $\Delta\overline{V}^E \neq 0$ ist.

3.32 System Sauerstoff-Argon bei 86,0°K und 1 Atm

Die Mischungsenthalpie des Systems ist ebenfalls bereits von KNOBLER, VAN HEIJNINGEN und BEENAKKER [22] bei 86°K, außerdem von POOL und Mitarb. [20] bei 84°K gemessen worden. Die Meßwerte dieser Autoren [22,20] sind in der Abb. 22 eingetragen.
Da insbesondere starke Abweichungen gegenüber den Meßwerten von KNOBLER und Mitarb. [22], die mit dem gleichen Kalorimetertyp nach JEENER [21] erhalten worden sind, auftreten, wurden an diesem System insgesamt 30 Messungen zur Festlegung der $\Delta\overline{H}$-Kurve vorgenommen.

Das Verdampfungsgleichgewicht des binären Systems Sauerstoff-Argon im Temperaturbereich um 86°K ist von CLARK, DIN und ROBB [54], BURN und DIN [55], WANG [56] sowie SEEMEYER [41] untersucht worden. Den Arbeiten von DIN und Mitarb. [54,55] können nur wenige Meßpunkte für 86°K entnommen werden, da im wesentlichen bei höheren

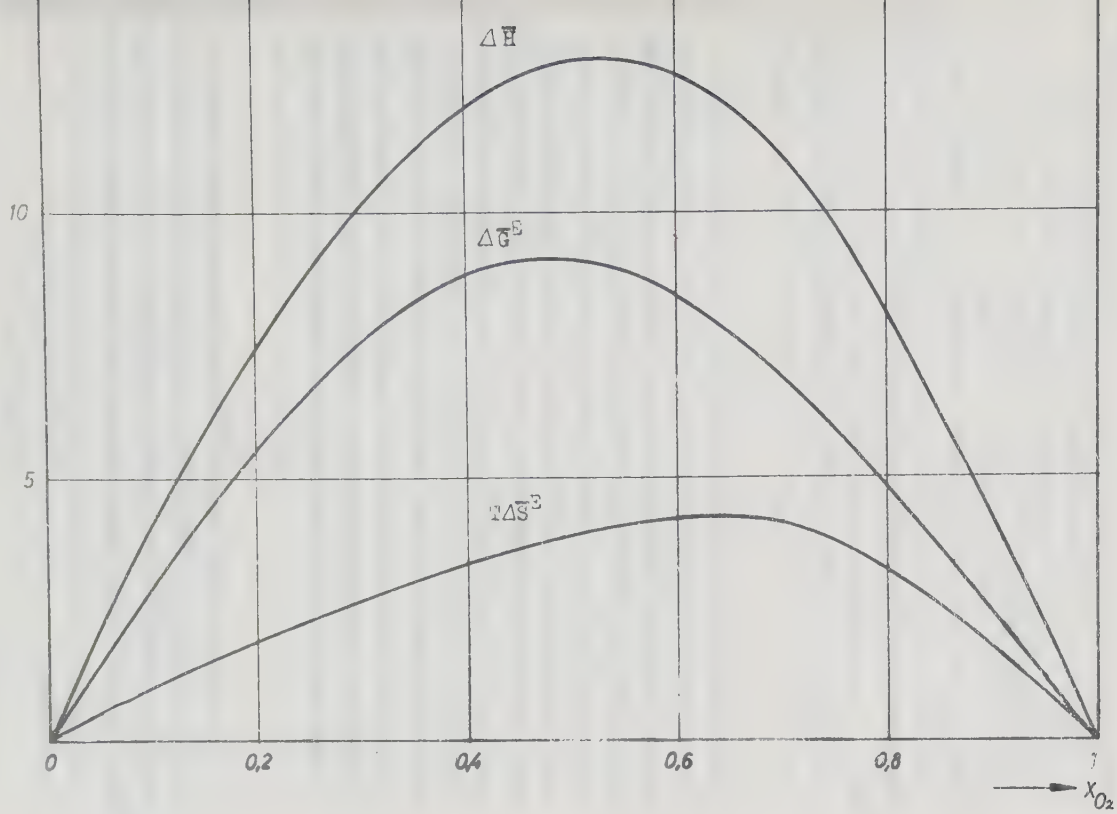


Abb. 25. Thermodynamische Zusatzgrößen des Systems O_2 – Ar bei 86,0°K und 1 Atm

Temperaturen gemessen worden ist, die Messungen von WANG [56] sind bei 90°K ausgeführt. SEEMEYER [41] hat das System bei 86,0°K untersucht und erhält für die zusätzliche GIBBS-Energie

$$\Delta\overline{G}^E = 9{,}3\ (1 - \xi^2)\ [0{,}98050 - 0{,}10914\,\xi - 0{,}27101\,\xi^2]$$

mit einer miitleren Abweichung von $\Delta(\Delta\overline{G}^E) = \pm\ 0{,}19$ cal/Mol.

Für die Zusatzentropie der Mischung ergibt sich dann

$$\Delta\overline{S}^E = \frac{1\!\!1}{86}\ (1 - \xi^2)[0{,}2902 - 0{,}2272\,\xi + 0{,}0730\,\xi^2 - 0{,}2093\,\xi^3].$$

Die Zusatzentropie $\Delta\overline{S}^E$ ist im ganzen Konzentrationsbereich positiv. Der Verlauf von $T\Delta\overline{S}^E$ ist in Abb. 25 eingetragen. KNOBLER und Mitarb. [22] haben die $\Delta\overline{G}^E$-Kurve von WANG [56] auf 86,0°K umgerechnet und mit der von ihnen bestimmten $\Delta\overline{H}$-Kurve eine glockenförmige $\Delta\overline{S}^E$-Kurve mit zwei Wendepunkten erhalten. Ein solcher Verlauf von $\Delta\overline{S}^E$ wäre thermodynamisch nicht ausgeschlossen, jedoch bei einem relativ einfachen System wie Sauerstoff-Argon ungewöhnlich. Tatsächlich konnte der von KNOBLER und Mitarb. [22] gefundene Verlauf der $\Delta\overline{S}^E$-Kurve durch die hier vorliegenden Messungen der Mischungsenthalpien und die Messungen des Verdampfungsgleichgewichts von SEEMEYER [41] unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen nicht bestätigt werden.

Die Mischungsvolumina $\Delta\overline{V}^E$ des Systems Argon-Sauerstoff sind von KNAAP, KNOESTER und BEENAKKER [53] bei 90°K, von POOL und Mitarb. [20] bei 83,8°K und 90,0°K bestimmt worden, sie sind im ganzen Konzentrationsbereich positiv und lassen sich nicht durch einen symmetrischen Ansatz beschreiben.

3.33 System Argon-Krypton bei 116,5°K und 10 Atm

Für die Mischungsenthalpie des binären Edelgassystems Argon-Krypton bei 116,5°K und 10 Atm liegen keine Ergebnisse in der Literatur vor, obwohl in theoretischen Arbeiten über Mischungen von Nichtelektrolyten, z.B. von PARSONAGE und STAVELEY [57], betont worden ist, daß die Untersuchung dieses Systems aus zwei Edelgaskomponenten für die Überprüfung von statistischen Modellen für flüssige Mischungen besonders interessant ist.

Messungen des Verdampfungsgleichgewichts am Edelgassystem Argon-Krypton sind lediglich bei Totaldrucken unter 760 Torr ausgeführt worden, von SCHMIDT [3,4] bei 88,05°K im zugänglichen Konzentrationsbereich von $x'_{Ar} \simeq 0{,}65$ bis 1 und von WILHELM und SCHNEIDER [5] bei 87,50°K im Konzentrationsbereich $x'_{Ar} \simeq 0{,}85$ bis 1.
Diese Messungen und Untersuchungen von HALSEY und Mitarb. [58-64] an festen Argon-Krypton-Mischungen zeigen, daß bei diesem Edelgassystem starke Abweichungen vom idealen Verhalten auftreten. Für eine weitere Klärung des thermodynamischen Verhaltens des Systems Argon-Krypton ist es unumgänglich, Messungen des Verdampfungsgleichgewichts bei höheren Temperaturen und Drucken über den gesamten Konzentrationsbereich vorzunehmen.

Eine überschlägige Berechnung von SCHMIDT [3] nach einem statistischen Ansatz von PRIGOGINE und Mitarb. [2,65] ergibt für das System Argon-Krypton bei 88°K und $x'_{Ar} = 0{,}7$ für die zusätzliche GIBBS-Energie und die Mischungsenthalpie

$$\Delta\overline{G}^{E} = 40 \text{ cal/Mol}$$

$$\Delta\overline{H} \approx 30 \text{ cal/Mol} .$$

Die hier vorliegenden Messungen der Mischungsenthalpie und die $\Delta\overline{G}$-Werte von SCHMIDT [3,4] sowie WILHELM und SCHNEIDER [5] liegen in dieser Größenordnung.

3.4 Umrechnung der zusätzlichen GIBBS-Energie auf andere Temperaturen

Die Temperaturabhängigkeit der zusätzlichen GIBBS-Energie $\Delta\overline{G}^E$ ist thermodynamisch durch die Mischungsenthalpie $\Delta\overline{H}$ bestimmt:

$$\frac{\partial\left(\frac{\Delta\overline{G}^E}{T}\right)_{P,x_1}}{\partial T} = -\frac{\Delta\overline{H}(T,P,x_1)}{T^2}$$

Ist $\Delta\overline{G}^E$ bei einer Temperatur T_o gemessen worden, so kann $\Delta\overline{G}^E$ für eine andere Temperatur berechnet werden, wenn die Mischungsenthalpie $\Delta\overline{H}$ in diesem Temperaturbereich bekannt ist.

$$\frac{\Delta\overline{G}^E}{T} = \frac{\Delta\overline{G}^E}{T_o} - \int_{T_o}^{T}\frac{\Delta\overline{H}}{T^2}\,dT \ .$$

Die Mischungsenthalpie $\Delta\overline{H}$ ist selbst eine Temperaturfunktion

$$\Delta\overline{H}\,(T) = \Delta\overline{H}\,(T_o) + \int_{T_o}^{T} c_p^E\,dT \ .$$

Ist der Temperaturbereich $T - T_o$ hinreichend klein oder die Temperaturabhängigkeit von $\Delta\overline{H}$ gering, so reicht es aus, $\Delta\overline{H}$ = const zu setzen. Die Integration ergibt dann

$$\frac{\Delta\overline{G}^E}{T} = \frac{\Delta\overline{G}^E}{T_o} + \Delta\overline{H}\,\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right) \ .$$

Liegen für $\Delta\overline{G}^E(T_o)$ und $\Delta\overline{H}$ analytische Darstellungen der Form

$$\Delta\overline{G}^E(T_o) = B\,(1-\xi^2)\cdot\sum b_k(T_o)\xi^k$$

$$\Delta\overline{H} = A\,(1-\xi^2)\cdot\sum a_k\xi^k = B\,(1-\xi^2)\cdot\sum c_k\xi^k \ ; \quad c_k = \frac{A}{B}\,a_k$$

vor, so kann $\Delta\overline{G}^E(T)$ ebenfalls leicht in der Form

$$\Delta\overline{G}^E(T) = B\,(1-\xi^2)\cdot\sum b_k(T)\xi^k$$

angegeben werden, wobei zweckmäßig für alle Temperaturen B = const gesetzt wird.

Nach den obigen thermodynamischen Beziehungen ist

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{b_k}{T}\right) = -\frac{c_k}{T^2} ,$$

$$\frac{b_k}{T} = \left(\frac{b_k}{T}\right)_{T=T_o} - \int_{T_o}^{T} \frac{c_k}{T^2}\, dT$$

und bei $\Delta\overline{H}$ = const bzw. c_k = const

$$\frac{b_k}{T} = \left(\frac{b_k}{T}\right)_{T=T_o} + c_k \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right) .$$

Während die Genauigkeit der aus der gemessenen Temperaturabhängigkeit von $\Delta\overline{G}^E$ abgeleiteten Mischungswärmen naturgemäß nicht sehr groß ist, verdient dagegen das umgekehrte Verfahren, die Extrapolation von $\Delta\overline{G}^E$-Werten bzw. Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe von gemessenen Mischungswärmen größtes Interesse. Z.B. läßt sich dann bequem die Temperaturabhängigkeit des Trennfaktors α ermitteln.

Anhang

4 "Vapour snake" Effekt in festem Argon

PHIBBS und SCHIFF [66] haben im Jahre 1948 bei der Kristallisation von Zyklohexan eine interessante Erscheinung beobachtet. Die Autoren tauchten eine Ampulle mit sorgfältig entgastem Zyklohexan in ein Trockeneis-Azeton-Bad. Beim Erstarren des Zyklohexans bildet sich zunächst schnell eine feste Kruste auf der Flüssigkeitsoberfläche, die das Flüssigkeitsvolumen gasdicht abschließt. Gleichzeitig erstarrt die Flüssigkeit langsam an den kalten Wänden der Ampulle. Da die Dichte des erstarrten Zyklohexans um etwa 17 Prozent größer ist als die des noch flüssigen, bildet sich unterhalb der Kruste ein Dampfbläschen, das sich bei fortschreitender Erstarrung ständig vergrößert. Die Umgebung des Bläschens kühlt sich dabei durch die Verdampfung von Substanz ab. Das Dampfbläschen erreicht schließlich eine kritische Größe, bei der sich im kälteren Teil der Umgebung, nämlich in unmittelbarer Nähe der Kruste, eine dünne, feste Haut um das Bläschen zu bilden beginnt. Von diesem Augenblick an setzt der Dampfraum seine Ausdehnung in den inneren, wärmeren Teil der Flüssigkeit fort und bildet eine "Dampfschlange", deren Kristallhaut langsam anwächst.

PHIBBS und SCHIFF [66] haben diesen Effekt sofort richtig gedeutet und darauf aufmerksam gemacht, daß er bei Substanzen mit hohem Tripelpunktsdruck besonders leicht auftreten sollte. Ihre Deutung blieb jedoch nicht unangefochten. Zur etwa gleichen Zeit hatte SEKI [67] bei der experimentellen Ausführung von Untersuchungen über die Struktur und Eigenschaften plastischer Kristalle den gleichen Effekt bei mehreren organischen Substanzen beobachtet und einen Zusammenhang zwischen dem Auftreten dieses Effektes und der Bildung von plastischen Kristallen vermutet [67,68].

Nach TIMMERMANS [69] sind plastische Kristalle im allgemeinen aus kugelsymmetrischen Molekülen aufgebaut und bilden miteinander in einem weiten Konzentrationsbereich feste Lösungen. Ihre Schmelzentropie ist sehr viel kleiner als die Umwandlungsentropie von plastischem und gewöhnlichem Kristall. Plastische Kristalle befinden sich in einem Zwischenstadium von festem und flüssigem Zustand, das macht sich sehr eindrucksvoll in ihren charakteristischen, plastischen Eigenschaften bemerkbar.
FRANK [70] hat einen Mechanismus für die Bildung des Effektes angegeben, wonach der Spitze des Dampfschlauches, der im Vergleich zur Umgebung ein guter Wärmeleiter ist, Wärme entzogen und an die kalte Kruste über der Flüssigkeit abgegeben wird; von dort sublimiert Substanz in den Dampfraum. Die Laufgeschwindigkeit der Spitze soll gleich der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit der Substanz sein, der Durchmesser des Dampfschlauches wird vom Wärmeentzug durch das Kühlbad bestimmt.

SCHIFF und Mitarb. [71,72] haben in einer weiteren Arbeit das Auftreten von "vapour snakes" an über 50 organischen Substanzen systematisch untersucht und den Einfluß der Molekülstruktur, des Tripelpunktsdruckes, der Schmelzwärme und -entropie sowie von Phasenübergängen im festen Zustand studiert. Ihr reiches Erfahrungsmaterial läßt sich mit der Annahme von SEKI [67,68] nicht in Übereinstimmung bringen. Der Effekt ist unabhängig von der Eigenschaft der Substanzen, plastische Kristalle zu bilden. Er tritt tatsächlich um so leichter auf, je größer der Tripelpunktsdruck ist. Es ist jedoch so, daß Substanzen mit kugelsymmetrischer Molekülstruktur gewöhnlich einen hohen Tripelpunktsdruck aufweisen. An Substanzen mit Tripelpunktsdrucken unter 1 Torr konnte kein Effekt beobachtet werden. Weiterhin ließ sich zeigen, daß die Kruste über der Flüssigkeit als solche keinen Einfluß auf den Mechanismus des Effektes hat. Dieser trat auch auf, wenn die Kruste durch gefrorenes Quecksilber ersetzt oder die Ampulle nach der

Bildung des Dampfbläschens schnell umgekehrt worden war, so daß sich dieses nunmehr an der Glaswand befand. Die Aufgabe der Kruste ist lediglich, das Volumen des Systems zu fixieren.
Beobachtungen bei verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten ergaben, daß die Laufgeschwindigkeit der Dampfschlange von der durch die Abkühlungsgeschwindigkeit bestimmten Volumenkontraktion beim Erstarren der Substanz abhängt und in der Größenordnung cm/sek liegt, während die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit etwa 1 mm/sek beträgt.

Die Bilderserien dieses Anhanges zeigen den Verlauf einer Bildung von "vapour snakes" in Argon [+]. Das Argon wurde in eine Kühlfalle kondensiert, die mit flüssigem Stickstoff (77,4°K) gekühlt wurde. Infolge der freiwerdenden Kondensationswärme blieb die Temperatur in der Falle über der Schmelztemperatur von Argon (83,85°K). Nach Beendigung der Kondensation bildet sich schnell eine Kruste über der Flüssigkeit, die bei der hohen Abkühlungsgeschwindigkeit durch das Stickstoffbad porig ist und erst zu einem Stopfen anwachsen muß, bevor die Flüssigkeit gasdicht abgeschlossen wird. In diesem Augenblick bildet sich das Dampfbläschen und der Effekt kann beobachtet werden. Wie die Bilder zeigen, können die Dampfschlangen an der Kristallschicht der Gefäßwände reflektiert werden oder sich ihrer Krümmung anpassen. Sobald sie jedoch wieder auf den Pfropfen oder sonst ein Hindernis auftreffen, das ihrer Lauf beendet, bildet sich sofort ein neues Dampfbläschen und eine neue Dampfschlange läuft los. Zwei Dampfschlangen konnten niemals gleichzeitig beobachtet werden. Schließlich wächst der gesamte Flüssigkeitsraum zu und hebt sich deutlich von dem glasklar erstarrten Argon an den Wänden des Gefäßes ab.

+) Der Tripelpunktsdruck von Argon beträgt 515,7 Torr.

Das Verhältnis von Röhrchenradius r zur Wandstärke δ [vgl. Abb. 26] der ursprünglich entstehenden festen Haut ergibt sich aus einer Energiebilanz.
In einen entstehenden Volumenabschnitt

$$V_g = r^2 \pi l$$

verdampft eine Substanzmenge

$$m_g = \varrho_g V_g = \varrho_g \cdot r^2 \pi l \ .$$

Hierdurch wird der Umgebung an Wärme

$$\Delta H = n_g \Delta \overline{H}_v = \frac{m_g}{M} \Delta \overline{H}_v$$

entzogen, wobei $\Delta \overline{H}_v$ die molare Verdampfungsenthalpie und M die Molmasse ist.

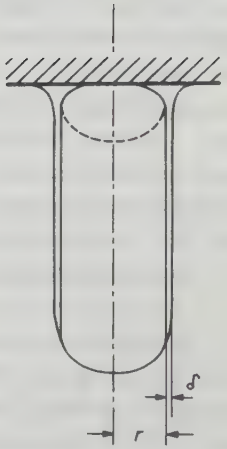


Abb. 26. Modell einer "vapour snake"

An der Außenhaut des Röhrchens erstarrt eine Substanzmenge

$$m_f = \varrho_f V_f = \varrho_f \pi [(r+\delta)^2 - r^2] l \ ,$$

wozu eine Wärmeentzug

$$\Delta H' = n_f \Delta \overline{H}_f = \frac{m_f}{M} \Delta \overline{H}_f$$

notwendig ist; $\Delta \overline{H}_f$ ist die molare Schmelzenthalpie.
Die Energiebilanz

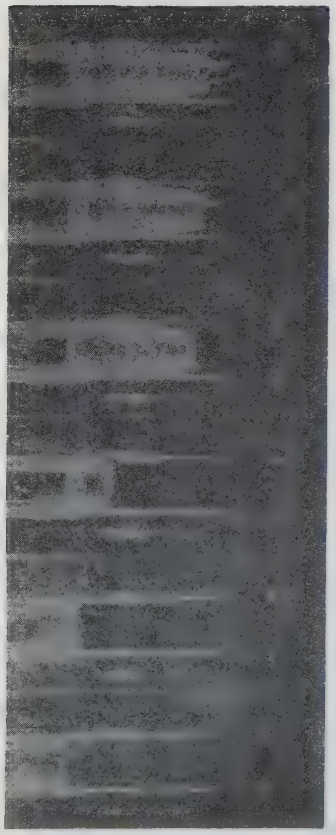
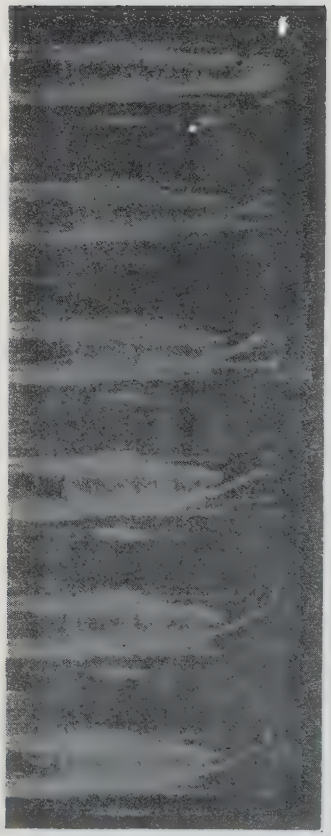
$$\Delta H = \Delta H'$$

ergibt

$$\varrho_g r^2 \pi l \cdot \Delta \overline{H}_v = \varrho_f \pi l \ [r^2 + 2r\delta + \delta^2 - r^2] \cdot \Delta \overline{H}_f \ ,$$

$$r^2 = \frac{\varrho_f}{\varrho_g} \cdot \frac{\Delta \overline{H}_f}{\Delta \overline{H}_v} (2r\delta + \delta^2)$$

und mit der Abkürzung

$$\frac{\varrho_f}{\varrho_g} \cdot \frac{\Delta\overline{H}_f}{\Delta\overline{H}_v} \equiv k$$

schließlich

$$\frac{r}{\delta} = k + [k(1+k)]^{1/2} .$$

Für Argon ergibt sich aus den Werten für ϱ_g, ϱ_f, $\Delta\overline{H}_v$ und $\Delta\overline{H}_f$ am Tripelpunkt [74]

$$k \simeq 50$$

und damit

$$\frac{r}{\delta} \simeq 100 .$$

Die Ausmessung der Filmaufnahmen in den Bilderserien liefert

$$r = 0{,}8 \text{ mm} .$$

Die Dicke δ der ursprünglich entstehenden festen Haut ist also

$$\delta = 0{,}008 \text{ mm} .$$

Die Laufgeschwindigkeit v der Dampfschlange errechnet sich aus einer Massen- und Volumenbilanz.
Das Volumen V des Systems

$$V = V_g + V_l + V_f$$

ändert sich nach Fixierung durch die Kruste nicht mehr,

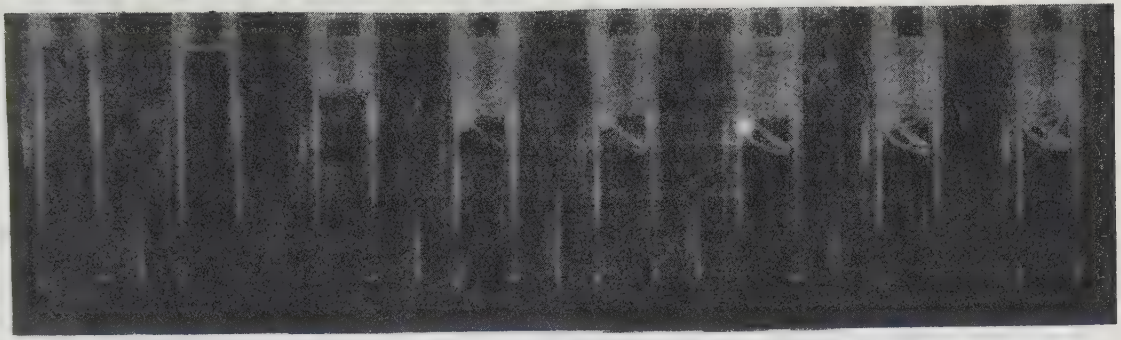
$$dV = 0 \quad \text{bzw.} \quad dV_g = - dV_l - dV_f .$$

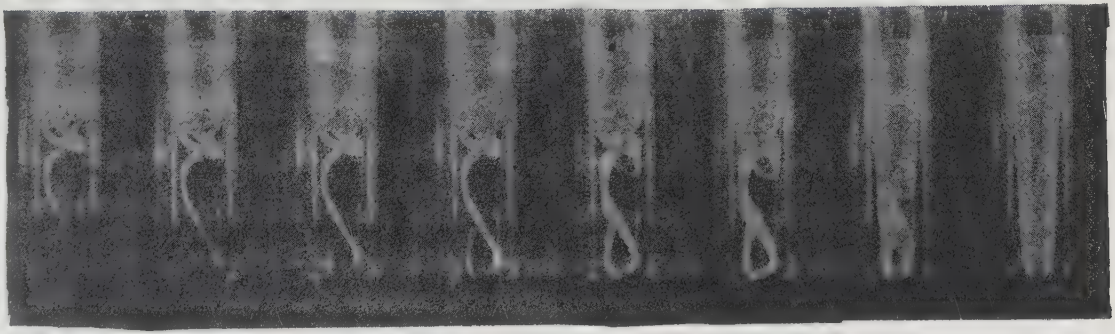
Die Massenbilanz beim Erstarren der Substanz ergibt

$$dm_f - dm_l = 0,$$

$$\varrho_f dV_f + \varrho_l dV_l = 0,$$

$$dV_l = - \frac{\varrho_f}{\varrho_l} dV_f .$$





Daraus folgt

$$dV_g = \left(\frac{\varrho_f}{\varrho_l} - 1\right) dV_f = \left(\frac{\varrho_f}{\varrho_l} - 1\right) \frac{dQ}{\Delta\overline{H}_f} \cdot \frac{M}{\varrho_f}$$

$$= \frac{(\overline{V}_l - \overline{V}_f)}{\Delta\overline{H}_f} \, dQ \, ,$$

wobei dQ der zum Erstarren eines Volumenelements dV_f benötigte Wärmeentzug durch das Kühlbad ist; $\overline{V}_l$ und $\overline{V}_f$ sind die Molvolumina der flüssigen und festen Phase.
Die Laufgeschwindigkeit

$$v = \frac{dl}{dt} = \frac{1}{r^2\pi} \frac{dV_g}{dt}$$

ist dann

$$v = \frac{1}{r^2\pi} \cdot \frac{(\overline{V}_l - \overline{V}_f)}{\Delta\overline{H}_f} \cdot \dot{Q} \, .$$

Sie ist proportional der Abkühlungsgeschwindigkeit $\dot{Q}$ und der Differenz zwischen den Molvolumina von flüssiger und fester Phase.
Aus den Filmaufnahmen kann man die Laufgeschwindigkeit v bestimmen, sie beträgt etwa

$$v = 1{,}4 \text{ cm/sek} \, .$$

Die Bestimmung der Volumenkontraktion durch planimetrische Auswertung der Filmaufnahmen ist sehr ungenau, liefert aber für v einen Wert gleicher Größenordnung.

An flüssigem Argon und Krypton wurde der "vapour snake" Effekt außerdem von POLLACK und BROIDA [73] bei Versuchen, Einkristalle dieser Substanzen herzustellen, beobachtet.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein Mischungskalorimeter zur Bestimmung der molaren Mischungsenthalpie von binären Systemen kondensierter Gase beschrieben. Die Messungen werden unter einem konstanten Druck ausgeführt, der größer ist als der Gleichgewichtsdampfdruck jeder der beiden reinen Mischungskomponenten. Auf diese Weise werden Dampfräume in den Kammern des Mischgefäßes und Druckschwankungen beim Mischen vermieden. Verdampfungs- und Kondensationseffekte finden außerhalb des Mischgefäßes statt und stören die Messung nicht.

Es wurden die Mischungsenthalpien der binären Systeme Stickstoff-Sauerstoff bei 77,5°K und 1 Atm, Sauerstoff-Argon bei 86,0°K und 1 Atm und Argon-Krypton bei 116,5°K und 10 Atm gemessen; alle drei Systeme haben positive Mischungsenthalpien. Die Meßergebnisse an den Systemen Stickstoff-Sauerstoff und Sauerstoff-Argon liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen von KNOBLER, VAN HEIJNINGEN und BEENAKKER [22]. Für das Edelgassystem Argon-Krypton sind keine Untersuchungen aus der Literatur bekannt.

Gemeinsam mit Messungen des Verdampfungsgleichgewichts zur Bestimmung der zusätzlichen GIBBS-Energie, die SEEMEYER [41,51] ausgeführt hat, dienen die vorliegenden Messungen der Mischungsenthalpie dazu, die thermodynamische Beschreibung der untersuchten Systeme zu vervollständigen. So konnte insbesondere der Verlauf der Zusatzentropie für die Systeme Stickstoff-Sauerstoff bei 77,5°K und Sauerstoff-Argon bei 86,0°K geklärt werden.

6 Literaturverzeichnis

1. MÜNSTER, A., Statistische Thermodynamik, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1956
2. PRIGOGINE, I., BELLEMANS, A. u. V.MATHOT, The Molecular Theory of Solutions, North-Holland Publishing Comp., Amsterdam, 1957
3. SCHMIDT, H., Dissertation, Göttingen, 1959
4. SCHMIDT, H., Z. physik. Chem., N.F. 24, 265 [1960]
5. WILHELM, G. u. G.SCHNEIDER, Z. physik. Chem., N.F. 32, 62 [1962]
6. HIROBE, H., J. Fac. Sci. Tokyo Univ. 1, 155 [1925]
7. CAROLL, B.H. u. J.H.MATHEWS, J. Am. Chem. Soc. 46, 30 [1934]
8. VOLD, R.D., J. Am. Chem. Soc. 59, 1515 [1937]
9. BOISSONNAS, C.G. u. M.CRUCHAUD, Helv. chim. Acta 27, 994 [1944]
10. VAN DER WAALS, J.H. u. J.J.HERMANNS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 69, 949 [1950]
11. CHEESMAN, G.H. u. A.M.B.WHITAKER, Proc. Roy. Soc. (London) A212, 406 [1952]
12. SCATCHARD, J.G., TRICKNER, L.B., GOATES, J.R. u. E.R. McCARTNEY, J. Am. Chem. Soc. 74, 3721 [1952]
13. ADCOCK, D.S. u. M.L.McGLASHAN, Proc. Roy. Soc. (London) A226, 266 [1954]
14. LARKIN, J.A. u. McGLASHAN, J. Chem. Soc. (London) [1961], 3425
15. ANDERSON, R. u. J.M.PRAUSNITZ, Rev. Sci. Instr. 32, 1224 [1961]
16. MCELLAN-HUGHES, E.A. u. R.MISSEN, Trans. Faraday Soc. 53, 607 [1957]
17. BRANDT, H., Z. physik Chem., N.F. 2, 104 [1954]
18. GROSSE-WORTMANN, H., Dissertation, Göttingen, 1964
19. POOL, R.A.H. u. L.A.K.STAVELEY, Trans. Faraday Soc. 53, 1186 [1957]
20. POOL, R.A.H., SAVILLE, G., HERRINGTON, T.M., SHIELDS, B.D.C. u. L.A.K.STAVELEY, Trans. Faraday Soc. 58, 1692 [1962]

21. JEENER, J., Rev. Sci. Instr. 28, 263 [1957]
22. KNOBLER, C.M., VAN HEIJNINGEN, R.J.J. u. J.J.M.BEEN-AKKER, Physica 27, 296 [1961]
23. LAMBERT, M., Phys. Rev. Letters 4, 555 [1960]
24. BRANDT, H. u. H.RÖCK, Chem.-Ing.-Techn. 25, 511 [195
25. TOMPA, H., J. Sci. Instr. 33, 82 [1956]
26. HOLT, B.D., Rev. Sci. Instr. 33, 121 [1962]
27. KOHLRAUSCH, F., Praktische Physik, B.G.TEUBNER-Verla gesellschaft, Stuttgart, 20. Auflage, 1956
28. VDI-Wärmeatlas, VDI-Verlag Düsseldorf, 1953
29. BRUNKEN, R., Z. physik. Chem., N.F. 39, 160 [1963]
30. STIMSON, H.F. u. C.S.CRAGOE, Phys. Rev. 72, 183 [194
31. EDER, X., Moderne Meßmethoden der Physik, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1956
32. HOGE, H.J., J. Res. Nat. Bur. Stand. 44, 321 [1950]
33. BUERSCHAPER, R.A., Rev. Sci. Instr. 21, 996 [1950]
34. BRANDT, H., Dissertation, Göttingen, 1955
35. PETZOLDT, H., Das Fernmelderelais und seine Schaltun C.F.WINTERsche Verlagsbuchhandlung, Füssen, 1952, S. 25/26
36. PRIGOGINE, I. u. R.DEFAY, Chemical Thermodynamics, Longmans Green and Co., London-New York-Toronto, 195 Tab. 12.1, S. 156
37. DIN, F., Thermodynamic Functions of Gases, Butterwor Sci. Publ., London; Vol. 2, 1956; Vol. 3, 1961
38. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Au lage, 1960, Band II, Teil 2a
39. LEHRER, E. u. E.KUSS, Z. physik. Chem., (A) 163, 73 [1933]
40. SCHUHMACHER, E., MOLLET, H. u. K.CLUSIUS, Helv. chim. Acta 33, 2117 [1950]
41. SEEMEYER, D., Diplomarbeit, Göttingen, 1963
42. CLUSIUS, K., Z. physik. Chem. (B) 3, 41 [1929]
43. CLUSIUS, K. u. H.MEYER, Helv. chim. Acta 36, 2045 [19
44. JOST, W. u. H.RÖCK, Chem. Eng. Sci. 3, 17 [1954]
45. RÖCK, H., Dissertation, Göttingen, [1955]
46. JOST, W., DECHEMA-Monographie Bd. 22, S. 43-49

47. HAASE, R., Thermodynamik der Mischphasen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1956
48. DODGE, B.F. u. A.K.DUNBAR, J. Am. Chem. Soc. 49, 591 [1927]
49. ARMSTRONG, G.T., GOLDSTEIN, J.M. u. D.E.ROBERTS, J. Res. Nat. Bur. Stand. 55, 265 [1955]
50. WILHELM, G. u. G.SCHNEIDER, Z. physik. Chem., N.F. 29, 43 [1961]
51. SEEMEYER, D., Dissertation, Göttingen, z.Zt. noch nicht abgeschlossen
52. HILDEBRAND, J.H. u. R.L.SCOTT, Regular Solutions, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1962
53. KNAAP, H.F.P., KNOESTER, M. u. J.J.M.BEENAKKER, Physica 27, 309 [1961]
54. CLARK, A.M., DIN, F. u. J.ROBB, Proc. Roy. Soc. (London) A221, 517 [1954]
55. BURN, J. u. F.DIN, Trans. Faraday Soc. 58, 1341 [1962]
56. WANG, D.I.J., Proc. 2nd Cryog. Conf., Boulder, [1957], 294
57. PARSONAGE, N.G. u. L.A.K.STAVELEY, Quart. Rev. 13, 306 [1959]
58. SINGLETON, J.H. u. G.D.HALSEY, J. physic. Chem. 58, 1011 [1954]
59. FREEMAN, M.P. u. G.D.HALSEY, J. physic. Chem. 60, 1119 [1956]
60. FREEMAN, M.P. u. G.D.HALSEY, Nature (London) 178, 431 [1956]
61. WALLING, J.F. u. G.D.HALSEY, J. physic. Chem. 62, 752 [1958]
62. WALLING, J.F. u. G.D.HALSEY, J. chem. Phys. 30, 1514 [1959]
63. YUNKER, W.H. u. G.D.HALSEY, J. physic. Chem. 64, 484 [1960]
64. DUNLAP, R.D., Annual Rev. phys. Chem. 11, 432 [1960]
65. PRIGOGINE, I. u. A.BELLEMANS, Disc. Faraday Soc. 15, 80 [1953]

66. PHIBBS, M.K. u. H.I.SCHIFF, J. chem. Phys. 17, 843 [1949]
67. SEKI, S., Kagwaku (Tokyo) 18, 277 [1948]
68. SEKI, S., J. chem. Phys. 18, 397 [1950]
69. TIMMERMANS, J., J. chim. phys. 35, 331 [1938]
70. FRANK, F.C., J. chem. Phys. 18, 231 [1950]
71. VERSCHINGEL, R. u. H.I.SCHIFF, J. chem. Phys. 22, 723 [1954]
72. STANSFIELD, D., Phil. Mag. 1, 934 [1956]
73. POLLACK, G.L. u. H.P.BROIDA, J. chem. Phys. 38, 968 [1963]
74. DIN, F., Thermodynamic Functions of Gases, Vol. 2 [1956], Butterworths Sci. Publ., London

Lebenslauf

Am 12. Oktober 1935 wurde ich als Sohn des kaufmännischen Angestellten Karl Köhler in Litzmannstadt geboren.
Ich besuchte die Oberschule in Aufbauform in Walsrode/Hann. und legte dort Ostern 1955 die Reifeprüfung ab.

Im Winter-Semester 1955/56 habe ich mich an der Universität Göttingen immatrikuliert und das Studium der Chemie aufgenommen. Die Haupt-Diplomprüfung für Chemiker bestand ich im Juni 1961. Danach war ich als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen tätig. Ich hatte während dieser Zeit Gelegenheit, die Untersuchungen für die vorliegende Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Jost auszuführen.

Xerografie-Druck
Chemoprint OHG
Gießen